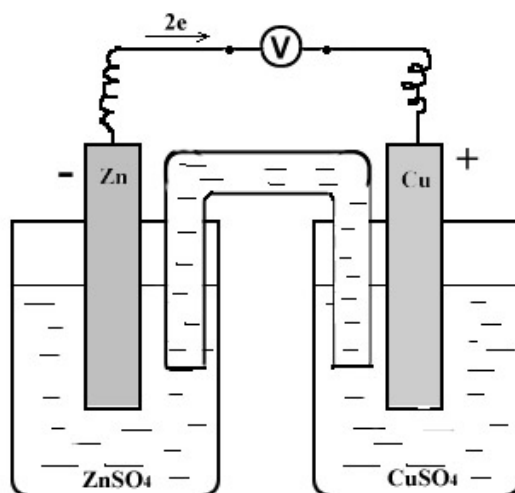


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з дисципліни

“ХІМІЯ”

(для студентів 1 – 2 денної та 1 – 3 курсів заочної форм
навчання напряму підготовки 6.050702 “Електромеханіка”)



Харків – ХНАМГ – 2011

Зайцева І. С. Конспект лекцій з курсу "Хімія" (для студентів 1 – 2 денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.050702 “Електромеханіка”) / І. С. Зайцева; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2011. – 95 с.

Автор: Зайцева І. С.

Рецензент: зав. кафедри хімії доцент Панайотова Т. Д.

Затверджено на засіданні кафедри хімії, протокол № 3 від 29.10.2010р.

Вступ

Хімія належить до фундаментальних загальноосвітніх дисциплін, засвоєння яких повинне бути базою для вивчення основних дисциплін відповідно до програми навчання студентів, які спеціалізуються у галузі електротехніки та електромеханіки, а також для сприяння розвитку хімічного світогляду студента.

Лекційний курс включає 7 тем: *Тема 1.* Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва; *Тема 2.* Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага; *Тема 3.* Розчини як фізико-хімічні системи; *Тема 4.* Окисно-відновні реакції; *Тема 5.* Хімічні джерела електричного струму; *Тема 6.* Електроліз; *Тема 7.* Корозія металів і захист від корозії. Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт і складання заліку. Автор має надію, що конспект допоможе студенту у надбанні базових знань, зокрема в галузі електрохімії, які стануть основою вивчення спецдисциплін, зокрема, конструкційні матеріали, спеціальні електричні машини.

У зв'язку з цим у цьому курсі хімії акцентовано увагу саме на хімічні джерела електричного струму – гальванічні елементи та акумулятори.

Вивчення майбутніми спеціалістами у галузі електротехніки та електромеханіки фундаментальних основ хімії та електрохімії дозволять суттєво підвищити їх загальноосвітній рівень та розширити професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень.

Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси – безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Отже, **хімія** – наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення (хімічні реакції), які супроводжуються зміною їхнього складу і структури.

Основні поняття та закони хімії

У розвитку хімії велику роль відіграло атомно-молекулярне вчення, яке відрізнялося від попередніх теорій своєю логікою. Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В. Ломоносовим (1741р.) у праці „Елементи математичної хімії”. В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовлена відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин – різні.

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин – з атомів різних елементів.

Атом – це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різна кількість атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) головним чином, складаються з двох атомів, а молекули білків – з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів визначаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважчих елементів – Плюмбуму – $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому у розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

У 1960р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а у 1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC – International Union of

Pure and Applied Chemistry) прийняли єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із 1/12 маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса елемента ($A_r(\text{X})$) дорівнює відношенню маси атома елемента до 1/12 маси атома Карбону – 12. Маса атома ^{12}C дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна дванадцята маси атома Карбону – 12, дорівнює: $\frac{19,93 \cdot 10^{-27}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, і прийнята за одну атомну одиницю маси (а.о.м.).

Відносна атомна маса елемента – це маса його атома, виражена в атомних одиницях маси: $A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\frac{1}{12}m(\text{C})}$,

де $m(\text{X})$ – маса атома елемента X, $m(\text{C})$ – маса атома Карбону.

Наприклад, відносна атомна маса Гідрогену $A_r(\text{H}) = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1 \text{ а.о.м.}$

Відносна молекулярна маса речовини (M_r) – це маса його молекули, виражена в атомних одиницях маси: $M_r(\text{XY}) = \frac{m(\text{XY})}{\frac{1}{12}m(\text{C})} = A_r(\text{X}) + A_r(\text{Y})$;

$$M_r(\text{X}_a\text{Y}_b) = \frac{m(\text{X}_a\text{Y}_b)}{\frac{1}{12}m(\text{C})} = aA_r(\text{X}) + bA_r(\text{Y}), \text{ де}$$

$M_r(\text{XY})$ – відносна молекулярна маса речовини XY;

$A_r(\text{X})$, $A_r(\text{Y})$ – відносні атомні маси елементів X і Y.

Наприклад, $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$.

Кількість молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велика, тому прийнято зазначати не абсолютну кількість атомів і молекул, а відносну. Кількість молекул або атомів у певній речовині прийнято порівнювати з кількістю атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносну кількість атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яку називають **кількістю речовини (n)**. Кількість речовини виражається в молях.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг атома Карбону ^{12}C .

Кількість структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають **числом Авогадро** (N_A). Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Тоді кількість речовини можна розрахувати наступним чином:

$$n = N / N_A$$

Крім відносної молекулярної маси M_r , у хімії та фізиці широко застосовують поняття „молярна маса M ”.

Молярною масою (M) називають масу речовини, взятої у кількості один моль, її виражають в грамах на моль (г/моль):

$$M = m/n.$$

Треба зауважити, що кількісно молекулярна і молярна маса однакові, але відносна молекулярна маса – безрозмірна величина, а молярна маса має розмірність г/моль).

Один з основних законів хімії – **закон збереження маси** – відкритий і експериментально підтверджений великим російським вченим М.В.Ломоносовим у 1748 р. Цей закон можна сформулювати так:

Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовини, що утворилися внаслідок реакції.

В 1789 р. закон збереження маси незалежно від М.В. Ломоносова відкрив французький хімік А.Л. Лавуазьє, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, які взаємодіють.

Закон збереження маси став науковою основою для створення перших понять хімії, для відкриття нових законів. Завдяки цьому закону М. В. Ломоносов і

А. Л. Лавуазьє стали першими вченими, які окреслили перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин.

Видатний російський фізик П.М. Лебедев експериментально довів, що світло здатне створювати тиск, його можна розглядати як один із видів матерії. Подібні досліди наштовхнули великого німецького фізика А. Ейнштейна на думку, що між масою тіла m і його енергією E існує зв'язок:

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла.

Отже, рівняння Ейнштейна є математичним виразом **закону збереження маси й енергії** – одного з основних законів сучасної фізики, який іноді називають законом еквівалентності маси й енергії. Згідно з цим законом,

Зміні маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії

Невеликі зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти, оскільки множник c дорівнює $9 \cdot 10^{16}$ (швидкість світла становить $3 \cdot 10^8$ м/с). Невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин, тому під час перевірки закону збереження маси на хімічних реакціях завжди підтверджувалася його справедливість.

Завдяки відкриттю закону збереження маси в кінці XVIII ст. у хімії міцно укорінились кількісні методи дослідження, було вивчено кількісний склад багатьох речовин, відомий французький хімік Ж. Пруст відкрив **закон сталості складу**, який формулюється наступним чином:

Кожна індивідуальна молекулярна сполука має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її отримання

З відкриттям цього закону хімічною сполукою почали називати будь-яку індивідуальну складну речовину, що має сталий склад.

Видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними й тими ж елементами, відкрив у 1803 р. **закон кратних відношень**:

Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Завдяки відкриттю цього закону виявлено дискретну будову речовин.

Ідеальний газ – це математична модель газу, молекули якого не взаємодіють одна з одною, їхню потенційну енергію можна не враховувати, порівняно з кінетичною енергією, а зіткнення молекул зі стінками сосуду та одної з іншою абсолютно пружні.

Рівняння стану ідеального газу – рівняння **Менделєєва – Клапейрона**

$$PV = (m/M)RT,$$

де P – тиск, Па;

V – об'єм, м³;

m – маса, г;

M – молярна маса, г/моль;

T – температура, К;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/ (моль К).

У деяких випадках зручно користуватися об'єднаним газовим законом:

$$PV/T = \text{const (для певної маси газу), або } P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2.$$

Якщо $T = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то добуток $PV = \text{const}$ (закон Бойля – Маріотта) або $P_1V_1 = P_2V_2$. Процеси, які відбуваються за сталої температури, називають **ізотерічними**.

Якщо $V = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $P/T = \text{const}$ (закон Шарля), або $P_1/T_1 = P_2/T_2$, або $P_1/P_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого об'єму, називають **ізохорними**.

Якщо $P = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $V/T = \text{const}$ (закон Гей-Люсака), або $V_1/T_1 = V_2/T_2$, або $V_1/V_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого тиску, називають *ізобарними*.

Закон Авогадро: В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури і тиску) міститься однакова кількість молекул.

Закон Авогадро діє, коли мова йде про **гази**, і **не діє**, коли маємо справу з **твердими і рідкими речовинами**.

Можна розрахувати об'єм, що займають $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (або 1 моль) будь-якого газу за нормальних умов (н.у.). Нормальними умовами вважають температуру 0°C і тиск 101325 Па .

Розрахований об'єм для будь-якого газу за н.у. дорівнює $22,4 \text{ л}$.

Наслідок із закону Авогадро: за однакових умов один моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм, який називають молярним об'ємом.

$$V_M = \frac{V}{n},$$

де V_M – молярний об'єм газу л/моль або $\text{м}^3/\text{моль}$;

V – об'єм певного газу, л або м^3 ;

n – кількість речовини в об'ємі V , моль.

Тема 1. Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва

1.1. Будова атома

Атом – це електронейтральна частинка, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. До складу ядра входять протони і нейтрони. Ядро оточене електронною хмарою, яка займає більшу частину об'єму.

Протон – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює $+1$.

Нейтрон – це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює -1 .

Заряд ядра дорівнює кількості протонів. Кількість протонів в атомі завжди дорівнює кількості електронів, а також порядковому номеру елемента в періодичній системі. Отже, порядковий номер елемента вказує на заряд ядра (тобто, на кількість протонів і на кількість електронів у атомі).

Маса атомів різних елементів складає $10^{-27} - 10^{-25}$ кг. Тому переходять до відносних атомних мас (A_r). 1 а.о.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Розмір атома $\approx 10^{-10}$ м, розмір ядер – $10^{-14} \div 10^{-16}$ м.

Маса атома A (інакше масове число) дорівнює сумі мас усіх частинок, які входять до складу атома. Враховуючи, що маса електронів порівняно з масою протонів і нейтронів незрівнянно мала, можна вважати, що маса атома визначається масою його протонів і нейтронів. Таким чином:

$$A = Z + N,$$

де A – масове число

Z – кількість протонів (порядковий номер елемента);

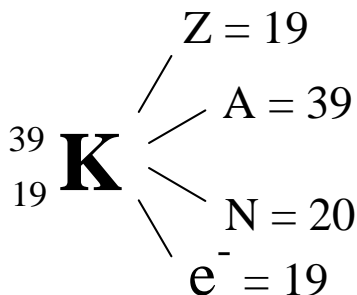
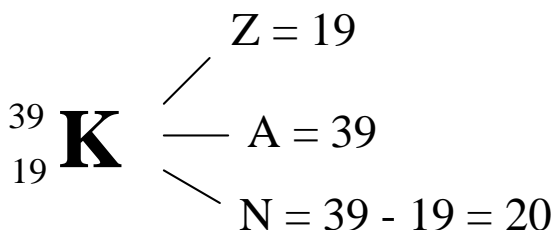
N – кількість нейтронів.

Наприклад, Калій К:

порядковий номер – 19; кількість протонів – 19; заряд ядра – +19; кількість електронів – 19.

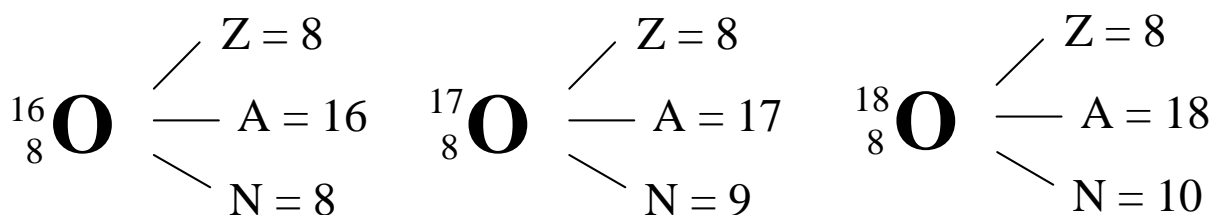
Склад ядра:

Склад атома:



Відомо, що кількість протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Якщо атоми одного й того ж елемента мають однаковий заряд ядра (однакову кількість протонів), але різну масу (різне масове число), їх називають *ізотопами* одного й того ж елементу.

Наприклад:



Атомна маса елемента в періодичній системі дорівнює середньому арифметичному значенню мас всіх його ізотопів з урахуванням їх поширеності в природі.

Так, природний Хлор – це суміш 77,35 % ізотопу ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ й 22,65 % ізотопу ${}^{37}_{17}\text{Cl}$. Тому $Ar(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 77,35 + 37 \cdot 22,65}{100} = 35,453$.

Хімічні властивості всіх ізотопів одного елемента однакові. Отже, хімічні властивості елементів залежать від заряду ядра атома, а не від його атомної маси. Заряд ядра атома – головна характеристика елемента. *Хімічний елемент* – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

Тому *періодичний закон Менделєєва* формулюють наступним чином: *Властивості елементів, а також утворених ними простих і складних сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер їхніх атомів.*

Будова електронної оболонки атома. Квантові числа

Усі електрони атома утворюють електронну оболонку. Поведінку електронів в атомі не можна описати за допомогою законів класичної механіки. Електрон – це мікрочастинка, якій притаманні корпускулярні і хвильові властивості, тобто електрон одночасно є частинкою і хвилею. Властивості мікрочастинок описує

квантова механіка. Згідно із законами квантової механіки неможливо розрахувати точні координати електрона в просторі (тобто траєкторію його руху). Можливо лише розрахувати ймовірність знаходження даного електрона в певній ділянці простору. Цю ділянку називають електронною хмарою.

Тобто, стан електронів в атомі можна уявити у вигляді електронної хмари з певною густиною електричного заряду в кожній точці. Електронні хмари різних електронів мають різну форму. Кожний електрон має свою *атомну орбіталь*.

Атомна орбіталь (АО) – уявлення про рух електрона в атомі. Така особлива назва (не орбіта, а орбіталь) свідчить про те, що рух електрона в атомі відрізняється від класичного руху за траєкторією й описується законами квантової механіки.

Атомна орбіталь – це математична функція, використовуючи яку, можна розрахувати ймовірність знаходження електрона в будь-якій точці атома.

Таким чином, основними характеристиками, що визначають рух електрона в атомі, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі. Їх визначають за допомогою квантових чисел.

1. Головне квантове число n визначає енергію електрона в атомі й може набувати значень від 1 до ∞ (тільки цілі, позитивні числа). Чим менше n , тим більше енергія взаємодії електрона з ядром (тим ближче до ядра знаходиться електрон). Електрони з однаковим значенням n утворюють енергетичний рівень. Кількість рівнів, на яких перебувають електрони, збігається з номером періоду, у якому знаходиться елемент у періодичній системі. Номера цих рівнів позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (рідше – літерами K, L, M, N, O, P, Q).

2. Орбітальне (побічне) квантове число l визначає форму електронної хмари. Воно може набувати значення тільки цілих чисел від 0 до $(n - 1)$, де n – головне квантове число. $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$.

Крім числових, орбітальне квантове число l має і літерні позначення:

Числове позначення орбітального квантового числа (l)	0	1	2	3	4
Літерне позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень. Підрівні позначаються літерами s, p, d, f,...

Так на першому енергетичному рівні ($n = 1$) є один підрівень (s), на другому енергетичному рівні ($n = 2$) можливі тільки два підрівня (s і p), для яких $l = 0$ (s-підрівень), $l = 1$ (p-підрівень), на третьому ($n = 3$) – три підрівня (s, p і d) і т.д. Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа n .

Підрівні відрізняються один від одного енергією зв'язку електрона з ядром.

Орбіталі одного підрівня ($l = \text{const}$) мають однакову енергію й форму.

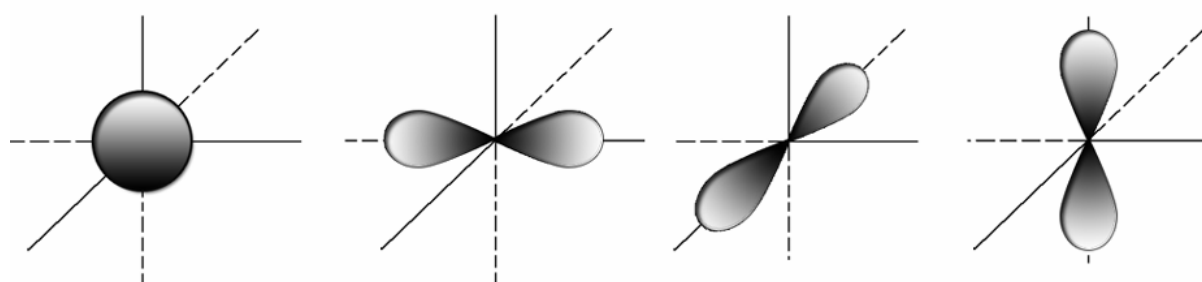
s-орбіталь має сферичну форму, p-орбіталь має форму гантелі (вісімки), d- і f-орбіталі мають більш складні форми.

Позначення орбіталі включає номер енергетичного рівня й літеру, що відповідає даному підрівню: 1s, 3d – орбіталь.

Таким чином, енергія електрона в атомі залежить не тільки від значення головного квантового числа n , але й від значення орбітального числа l . А це означає, що **енергія електрона в атомі визначається** сумою значень головного і орбітального квантових чисел $n + l$.

3. Магнітне квантове число m_l визначає розташування електронної хмари даного типу в просторі й може у межах певного підрівня приймати значення цілих чисел від $-l$ до $+l$, у тому числі значення нуль. Тобто m_l для даного значення l буде мати $(2l + 1)$ значень. Так, за $l = 0$ (це s-орбіталь) можливе тільки $m_l = 0$. Це означає, що s-орбіталь має однакову орієнтацію відносно трьох осей координат (Рис. 1, а). При $l = 1$ (p-орбіталь) m_l може набувати трьох значень: $-1, 0, +1$.

Це означає, що можуть існувати три p -орбіталі (p_x, p_y, p_z) з орієнтацією за координатними осями x, y, z (Рис. 1, б). При $l = 2$ (d -орбіталь) m_l може набувати п'ять значень: $-2, -1, 0, +1, +2$. Це означає, що може існувати п'ять d -орбіталей і так далі.



s -орбіталь

p_x -орбіталь

p_y -орбіталь

p_z -орбіталь

Рис. а

Рис. б

Рис. 1 – Зображення атомних орбіталей

Магнітне квантове число визначає кількість значень орбіталей на підрівні, що дорівнює кількості значень m_l .

Орбітальне квантове число (l)	Магнітне квантове число (m_l)	Число орбіталей з даним значенням ($2l + 1$)
0 (s)	0	1
1 (p)	$-1, 0, +1$	3
2 (d)	$-2, -1, 0, +1, +2$	5
3 (f)	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7

Атомні орбітали зображують у вигляді енергетичних комірок, кількість яких на даному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа $m_l = 2l + 1$.



s

p

d

f

4. **Спінове квантове число m_s** може набувати тільки двох значень $+1/2$ і $-1/2$. Вони відповідають двом можливим і протилежним один одному напрямкам власного магнітного моменту електрона, що називають спіном (від англ. spin – веретено). Для позначення електронів з різними спінами використовують символи: \uparrow і \downarrow .

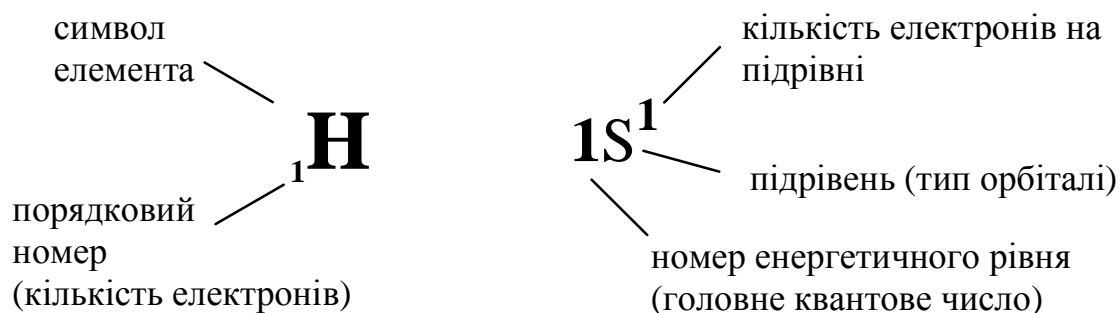
Отже, стан електрона в атомі визначається значеннями всіх чотирьох квантових чисел, які характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і її орієнтацію у просторі.

Електронні й електронографічні формули

Будову електронних оболонок атомів записують за допомогою електронних формул.

Електронна формула – це форма запису електронної будови атома елемента з розподілом електронів за рівнями і підрівнями.

Запишемо електронну будову атома Гідрогену, при цьому скористаємося наступною формою запису:



Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів визначається обов'язковими правилами:

1) в атомі не може існувати навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел (**принцип Паулі**). Наслідком цього правила є те,

що на одній орбіталі не може перебувати понад два електрони з протилежно спрямованими спінами:

$\boxed{\uparrow}$ – неспарений електрон;

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – спарені електрони (з антипаралельними або протилежно спрямованими спінами).

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальну кількість електронів на енергетичному рівні й підрівні.

Підрівень	Кількість орбіталей	Максимальна кількість електронів
<i>s</i>	1	2
<i>p</i>	3	6
<i>d</i>	5	10
<i>f</i>	7	14

Максимальна кількість електронів N на енергетичному рівні обчислюється за формулою

$$N = 2n^2,$$

де n – головне квантове число.

- 2) стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, за якого абсолютне значення сумарного спіна атома є максимальним (**правило Хунда**).

Наприклад: на $2p$ -підрівні потрібно розмістити три електрона ($2p^3$)

$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ – сумарний спін дорівнює $3/2$, відповідає правилу Хунда;

$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$ – сумарний спін дорівнює $1/2$, не відповідає правилу Хунда.

Стабільному стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії. Будь-який інший його стан є збудженим, нестабільним, з якого електрон

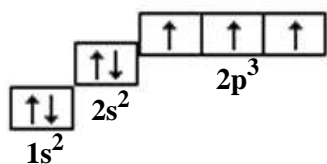
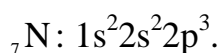
самовільно переходить у стан з більш низьким рівнем енергії. Тому **послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів визначається правилом найменшого запасу енергії**:

3) електрони насамперед займають орбіталі з найменшим рівнем енергії, тобто з меншим значенням суми $n + l$ (**перше правило Клечковського**).

Якщо сума $n+l$ двох різних орбіталей однакова, то першою заповнюється орбіталь, у якої n менше (**друге правило Клечковського**).

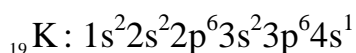
Для того, щоб написати електронну формулу атома, необхідно знати його порядковий номер у таблиці Менделєєва (він відповідає кількості електронів) і номер періоду (вказує на кількість енергетичних рівнів).

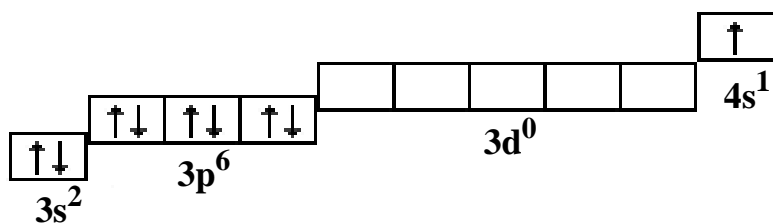
Запишемо електронну формулу Нітрогену (порядковий номер сім, період – другий). В атомі Нітрогену 7 електронів знаходяться на двох енергетичних рівнях. Ми вже знаємо, що на 1 рівні є тільки один підрівень – s , і на ньому можуть знаходитися максимально два електрони: $1s^2$. На 2 рівні є два підрівня – s і p : $2s^2 2p$. На другому енергетичному рівні нам треба розмістити $7 - 2 = 5$ електронів: $2s^2 2p^3$. Електронну будову атома Нітрогену можна записати за допомогою наступної формули:



– графічна електронна формула (три електрони на $2p$ - підрівні розміщуємо так, щоб сумарний спін був максимальним).

Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду – в них є по чотири енергетичних рівні. Запишемо електронну формулу і схему електронної структури атома Калію.

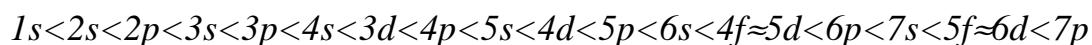




На третьому енергетичному рівні є три підрівні: s, p і d, але після заповнення 3p-орбіталі заповнюватися буде не 3d, а 4s-орбіталь. Це відбувається відповідно до першого правила Клечковського.

Справді, для 3d-підрівня ($n = 3$, $l = 2$) $n + l = 5$, а для 4s-підрівня ($n = 4$, $l = 0$) $n + l = 4$. Отже, енергія 4s-підрівня менша, ніж 3d-підрівня, тому 4s-підрівень повинен заповнюватися раніше.

З урахуванням правил Клечковського послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів має наступний вигляд:



1.2. Періодична система хімічних елементів

Періодична система елементів розроблена російським хіміком Д.І. Менделєєвим на підставі відкритого ним у 1869 році періодичного закону залежності властивостей елементів від атомної маси і є його графічним вираженням. Таблиця Менделєєва є класифікацією хімічних елементів, що дозволяє виявити залежність їхніх властивостей від кількості протонів у атомному ядрі.

Періодична система складається з періодів і груп.

Період – це горизонтальний рядок. Усього в таблиці 7 періодів. Перший, другий і третій періоди (1, 2, 3) складаються з одного ряду й називаються малими. 4, 5 і 6 періоди складаються із двох рядів і називаються великими. 7 період складається з одного ряду (незакінчений).

Група – це вертикальний стовпець. Усього вісім груп. Номер групи позначено римськими цифрами (I, II, III ...). Кожна група складається із двох підгруп: головної (A) і побічної (B).

У головну підгрупу (A) входять елементи малих і великих періодів.

У побічну підгрупу (B) входять елементи тільки великих періодів.

Наприклад, у першому періоді розташовані тільки два елементи: Гідроген і Гелій. У першій групі (I)

головна підгрупа (I A): H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

побічна підгрупа (I B): Cu, Ag, Au.

Розташування хімічного елемента в періодичній системі визначається будовою атома і його властивостями.

Порядковий номер елемента – визначає заряд ядра атома й кількість електронів.

Номер періоду – кількість енергетичних рівнів.

Номер групи визначає максимальну кількість валентних (неспарених) електронів, тобто максимальну валентність.

Усього груп вісім. Кількість валентних електронів всіх атомів не більше восьми.

У залежності від того, який підрівень заповнюється електронами останнім, елементи поділяють на: *s-елементи*, *p-елементи*, *d-елементи*, і *f-елементи* (електронні сімейства).

Максимальна кількість електронів на *s*-орбіталі – два. Тому в кожному періоді є два *s-елементи*. Максимальна кількість електронів на *p*-орбіталі – шість. Тому в кожному періоді (крім першого й сьомого) є шість *p-елементів*. Максимальна кількість *d-елементів* – десять, *f-елементів* – чотирнадцять.

У хімічних реакціях приймають участь лише **валентні електрони**. Для *s*- і *p-елементів* валентними є електрони останнього (зовнішнього) енергетичного

рівня. Для *d-елементів* валентними є також *d*-електрони передостаннього рівня енергії.

Структура періодичної системи елементів визначається електронною будовою атомів.

Оскільки властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів, то це означає, що **властивості елементів повторюються при переході від одного періоду до іншого. Елементи ж однієї підгрупи мають подібні хімічні властивості** і часто утворюють аналогічні сполуки. Наприклад, елементи VII групи головної підгрупи утворюють кислоти HF, HCl, HBr, HI.

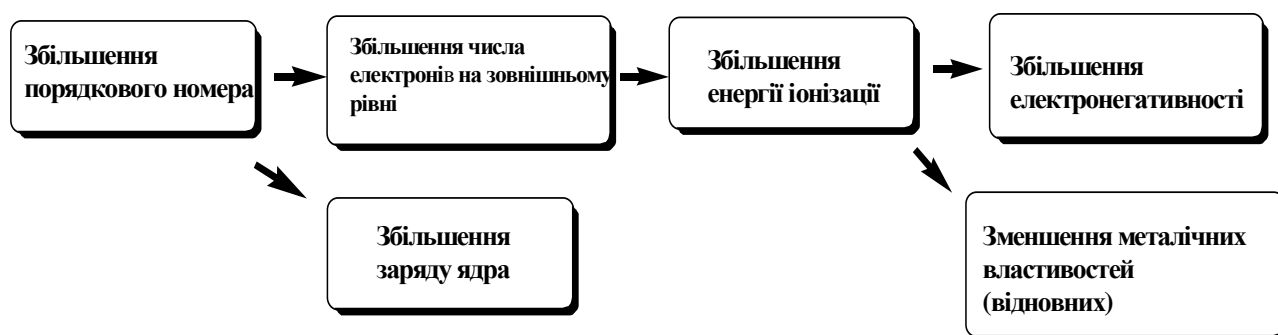
Розглянемо зміну найбільш важливих властивостей хімічних елементів у підгрупах і періодах.

Періодичність зміни властивостей елементів у періодах

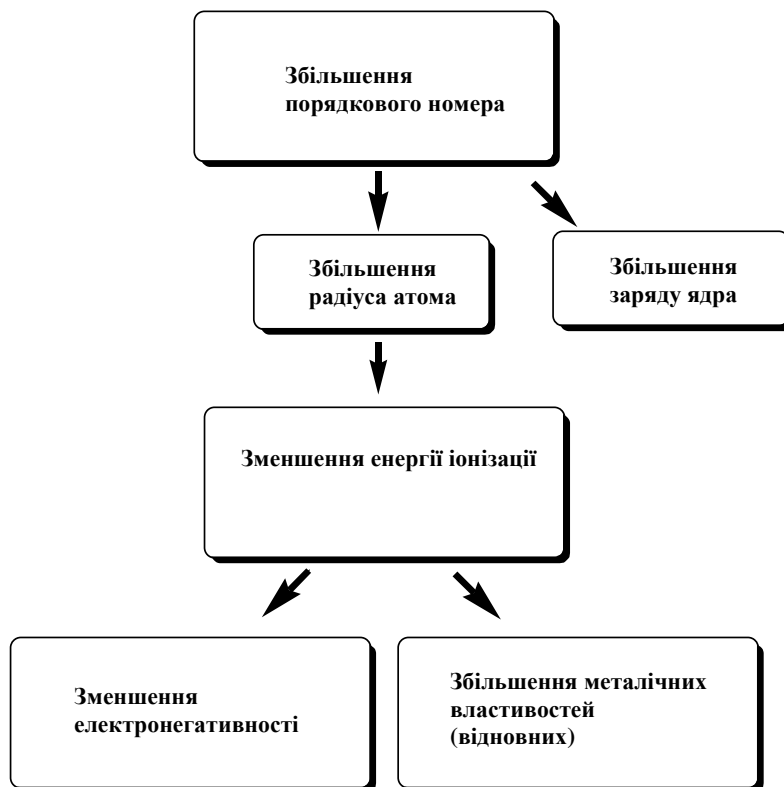
Металічні властивості – здатність віддавати валентні електрони.

Енергія іонізації – енергія, потрібна для відриву електрона від атома.

Електронегативність – здатність атомів притягувати валентні електрони.



Періодичність зміни властивостей елементів у головних підгрупах.



Тема 2. Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага

2.1. Поняття про швидкість хімічних реакцій

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Швидкість реакції характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції можна записати наступним чином:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ [моль/(л·с)]},$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Знаки "+" і "-" вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак "-" (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак "+".

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності *каталізатора* (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або *інгібітора* (речовина, яка сповільнює реакцію).

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати наступним чином:

$$V = k [A]^a [B]^b,$$

де $[A]$ и $[B]$ – молярні концентрації речовин A і B ;

a і b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

Для гетерогенних реакцій у вираз швидкості концентрація твердих речовин не входить.

Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k [O_2]$$

Константа швидкості (k) реакції відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно із **правилом Вант - Гоффа: при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази, або математично:**

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} и V_{t_1} – швидкості реакції відповідно за початкової t_1 і кінцевої t_2 температур;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, кількісне значення якого може бути цілим або дробовим.

2.2. Хімічна рівновага

Хімічна рівновага в оборотних реакціях. Оборотна реакція відбуваються як у прямому, так і в зворотному напрямку.



$$V_{пр.} = k_{пр.}[A]^a[B]^b; V_{зв.} = k_{зв.}[C]^c[D]^d.$$

Хімічна рівновага – це такий стан системи, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими ($V_{\text{пр.}} = V_{\text{зв.}}$). Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву принципу *Ле Шательє: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбудуватимуться зміни, які послаблюють зовнішній вплив.*

На стан хімічної рівноваги впливають наступні чинники: концентрація реагуючих речовин, температура, тиск (тільки для газових систем).

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно із принципом Ле Шательє, додавання до системи однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо ($V_{\text{пр.}} > V_{\text{зв.}}$). Додавання продуктів реакції зміщує рівновагу у бік утворення вихідних речовин, тобто вліво ($V_{\text{зв.}} > V_{\text{пр.}}$).

Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває у стані рівноваги, остання зміщується у бік того з двох протилежно спрямованих процесів, який супроводжується

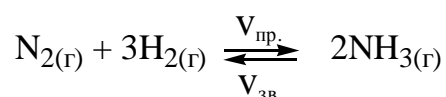
поглинанням теплоти (у бік *ендотермічної реакції*). Охолодження сприяє зміщенню рівноваги у бік реакції, яка супроводжується виділенням теплоти (*екзотермічна реакція*).

$A + B \rightarrow C; +Q (-\Delta H)$ – екзотермічна реакція;

$A + B \rightarrow C; -Q (+\Delta H)$ – ендотермічна реакція

Вплив тиску на стан рівноваги. Тиск впливає на стан рівноваги тільки у газових системах, у разі якщо реакція перебігає із зміною об'ємів реагуючих речовин у газоподібному стані. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги у напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму (зменшенням кількості молекул газів), а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Наприклад, для реакції



у разі підвищення тиску рівновага зміщується у бік зменшення кількості молекул газів, тобто в бік прямої реакції.

Тема 3. Розчини як фізико-хімічні системи

Водні розчини відіграють величезну роль у природі і практичній діяльності людини. Більшість хімічних процесів у промисловості проводять у розчинах.

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох і більшої кількості компонентів.

Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, у якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів.

Компонент, кількість якого переважає, прийнято вважати **розчинником**.

Процес утворення розчину є фізико-хімічним процесом. Склад розчинів у певному інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосовувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'ємні й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин наближають розчини до хімічних сполук.

Перші роботи з вивчення властивостей розчинів належать М.В.Ломоносову.

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називають розчиненням. Розчинення відбувається згідно із законами дифузії, цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини із розчинником. Це було встановлено у 80-ті роки минулого століття Д.І.Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси:

- зв'язок між частинками (молекулами, атомами, іонами) у речовині, яка розчиняється, руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти;
- одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота;
- далі відбувається розподіл сольватованих частинок розчиненої речовини, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним залежно від того, що переважатиме:

тепловий ефект сольватації частинок, чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками розчиненої речовини.

Розчин, у якому дана речовина більше не розчинюється за даної температури, називають **насиченим**.

Розчинність речовини за даної температури визначають як масу цієї речовини, яка розчинюється в 100г розчинника, з утворенням насиченого розчину за даної температури. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18°C дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Одним з основних параметрів розчину є його склад.

3.1. Способи вираження складу розчинів

Склад розчину можна виразити концентрацією або часткою розчиненої речовини.

Концентрація розчиненої речовини – це кількісна міра складу розчину. Вона визначає вміст речовини в одиниці маси або об'єму розчину (іноді розчинника) і є найважливішою характеристикою будь-якого розчину.

Позначення:

X – розчинена речовина;

Y – розчинник;

$m(X)$ – маса речовини, г;

$m_{\text{розч.}}$ – маса розчину, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л;

$\rho_{\text{розч.}}$ – густина розчину, г/см³;

$n(X)$ – кількість речовини, моль;

$M(X)$ – молярна маса речовини, г/моль.

ІЮПАК рекомендує використовувати кілька способів вираження кількісного складу розчинів, які ґрунтуються на сталості маси розчину, розчиненої речовини, розчинника чи об'єму розчину.

Способи вираження кількісного складу розчинів

1. Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині до загальної маси цього розчину $m_{\text{розч.}}$.

Форма запису:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \cdot 100\%$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. Відсоткова концентрація показує масу речовини, яка міститься в 100 г розчину.

Наприклад, масова частка речовини H_2SO_4 у розчині сульфатної кислоти дорівнює 20 %. Це означає, що у розчині сульфатної кислоти масою 100 г міститься речовина H_2SO_4 масою 20 г.

2. Молярна або мольна частка розчиненої речовини X у розчині дорівнює відношенню кількості речовини X (в молях), що міститься у цьому розчині, до загальної кількості речовин у розчині (в молях).

Форма запису:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} = \frac{m(X)/M(X)}{m(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

де $\chi(X)$ – молярна або мольна частка розчиненої речовини X ;

$n(X)$ – кількість молів розчиненої речовини X;

$n(Y)$ – кількість молів розчинника Y.

Одиниця вимірювання відносна. Мольна частка розчиненої речовини показує частку кількості молів розчиненої речовини від загальної кількості молів у розчині.

Допускається виражати молярну або мольну частку в таких же одиницях, як і масову частку розчиненої речовини у розчині.

3. Молярна концентрація речовини X у розчині показує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 дм³ розчину. Вона дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму ($V_{\text{розч.}}$) цього розчину.

Молярна концентрація речовини показує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 дм³ розчину.

В СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Форма запису:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

Наприклад, молярна концентрація речовини натрій хлориду (NaCl) у розчині записується наступним чином:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}, \text{ моль/дм}^3.$$

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, яка дорівнює 1 моль/дм³, називається одномолярним розчином і позначається 1 М розчин;
0,1 моль/дм³ називається децимолярним розчином (0,1 М розчин);
0,01 моль/дм³, називається сантимольярним (0,01 М розчин);
0,001 моль/дм³ називається мілімолярним (0,001 М розчин).

4. Моляльність розчиненої речовини в розчині показує кількість моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника. Вона дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (в молях), що міститься у розчині, до маси m розчинника Y (в кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X) \cdot 1000}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}$$

Одиниця вимірювання моль/кг.

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl}) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/кг.}$$

3.2. Колігативні властивості розчинів неелектролітів

Колігативні властивості розчинів – це властивості, які залежать від кількості частинок розчиненої речовини у розчині та не залежать від хімічної природи розчиненої речовини.

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого – зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини. Вплив цих чинників зростає із збільшенням концентрації розчину. Урахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розбавлені розчини, під час утворення яких не відбувається зміни теплової енергії та об'єму. У таких розчинах частинки розчиненої речовини перебувають на великій відстані одна від одної і їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розглянемо наступні властивості розбавлених розчинів:

- зниження тиску насиченої пари над розчином;
- криоскопія;
- ебуліоскопія;
- осмотичний тиск у розчині.

Зниження тиску насиченої пари над розчином

Внаслідок випарювання над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації, за певних умов між цими процесами встановлюється рівновага: $(\text{H}_2\text{O})_{\text{рідина}} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}}$ (Рис.2, склянка з розчинником). Рівноважний стан системи рідина – пара за певної температури характеризується **тиском насиченої пари розчинника**.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина – пара порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, розпочинається процес, спрямований

на зменшення зовнішнього впливу (зменшення концентрації розчинника за рахунок введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації розчинника, що й призводить до зниження тиску насиченої пари над розчином. Отже, тиск пари розчинника над розчином p менший, ніж над чистим розчинником p_0 .

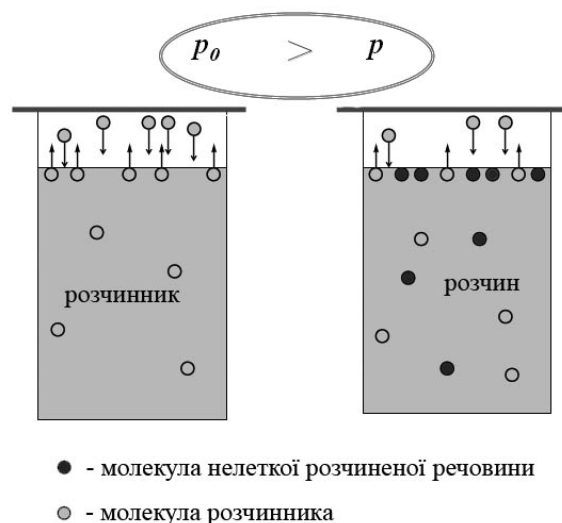


Рис. 2 – Зниження тиску насиченої пари над розчином

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше до розчину внесено нелеткої речовини. Залежність зниження тиску пари розчинника над розчинами нелетких речовин від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф. Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають **законом Рауля**:

Тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.

$$p = p_0 \cdot \chi(Y),$$

де $\chi(Y)$ – мольна частка розчинника у розчині;

p_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником;

p – тиск насиченої пари над розчином нелеткої речовини.

Отже другий варіант формулювання закону Рауля:

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \chi(X),$$

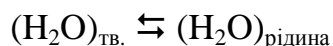
де $\chi(X)$ – мольна частка розчиненої речовини у розчині;

$\Delta p = p_0 - p$ – зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Кріоскопія – це явище зниження температури кристалізації розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

Температура замерзання (як і температура кипіння) розчину залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. Наприклад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає за температури 0 °С. Розглянемо рівновагу рідина – тверда фаза (вода – лід за 0 °С):



Якщо розчинити у воді невелику кількість певної речовини, то концентрація молекул води в рідкій фазі зменшиться і, згідно з принципом Ле Шательє, почнеться процес її підвищення – плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру. Отже, температура кристалізації розчину менша за температуру кристалізації розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля, зниження температури кристалізації розчину ($\Delta t_{\text{кр.}}$) пропорційне молярності розчиненої речовини в розчині:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = K \cdot b(X) = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 - температура кристалізації чистого розчинника, °С;

t - температура кристалізації розчину, °С;

K - кріоскопічна константа (для води 1,86 °С/моль);

$b(X)$ - молярність розчиненої речовини, моль/кг (розчинника);

$m(X)$ - маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

Ебуліоскопія – це явище підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Температура кипіння рідини це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) кипить за температури +100 °С. Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для досягнення початкового тиску треба підвищити температуру. Отже, температура кипіння розчину вища за температуру кипіння розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля підвищення температури кипіння розчину пропорційне молярності розчиненої речовини у розчині:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = E \cdot b(X) = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 – температура кипіння чистого розчинника, °С;

t – температура кипіння розчину, °С;

E – ебуліоскопічна константа (для води 0,52 °С/моль);

$b(X)$ - молярність розчиненої речовини, моль/кг (розчинника);

$m(X)$ - маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

Осмотичний тиск у розчині

Осмоз – це одностороння дифузія молекул розчинника у розчин крізь напівпроникну мембрану, або дифузія розчинника із розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією.

На рис.3 показано приклад осмосу. Молекули вода з великої посудини дифундують крізь напівпроникну мембрану (наприклад, целофан) у посудину з розчином певної концентрації.

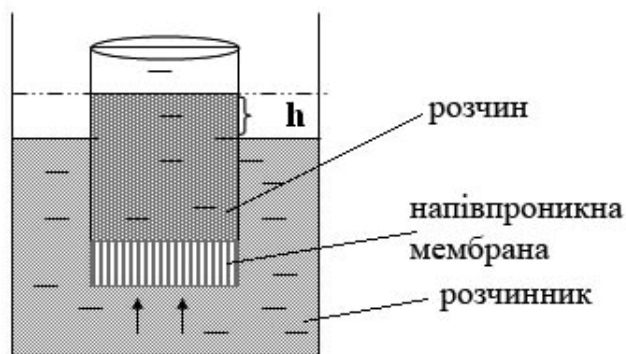


Рис. 3 – Явище осмоса

Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається **осмотичним тиском**.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голландський вчений Я.Г.Вант-Гофф. Він встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться у розчині, і збільшується пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини $c(X)$ і абсолютній температурі T . Коефіцієнт пропорційності R – це універсальна газова стала, отже,

$$P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT ,$$

де $P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск розчину, кПа;

$c(X)$ – молярна концентрація розчиненої речовини, моль/л;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж /моль·К;

T – абсолютна температура, К;

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г ;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/ моль;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л.

Це рівняння виражає **закон осмотичного тиску Вант-Гоффа**:

осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації та температурі.

Осмос відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається капілярами у стеблах рослин на значну висоту. Це підтверджується наступним дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітки напружаться і рослина набуде попереднього вигляду. Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище оберненого осмосу, тобто виведення води з рослин у ґрунт.

В техніці використовують обернений осмос для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

3.3. Електролітична дисоціація

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші не проводять. Цей факт пояснила теорія електролітичної дисоціації.

Електролітами називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму в розчинах є позитивно заряджені (катіони) і негативно заряджені (аніони) частинки – іони. Вони утворюються внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту. *До електролітів належать розчини солей, кислот, гідроксидів.*

Неелектролітами називають речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація – процес розпаду молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М.М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточно теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887-1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на – позитивно і негативно заряджені частинки, які називають **іонами**.

Багато доповнень і змін до початкового варіанта теорії С. Арреніуса вніс Д.І.Менделєєв; створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В.О. Кістяківському та відомому російському вченому І.О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

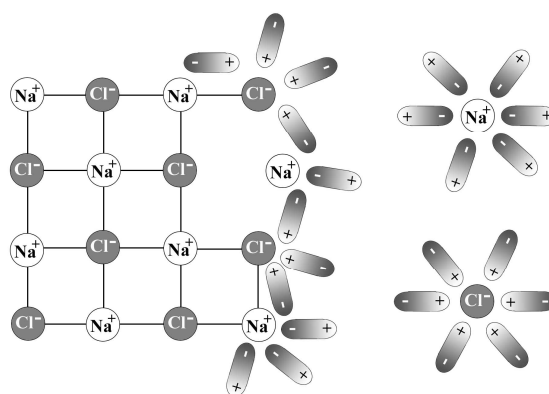


Рис. 4 – Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію NaCl у водному розчині.

Молекули води полярні, тобто мають два полюси – 

Коли кристал солі, наприклад хлориду натрію, потрапляє у воду, то іони, які містяться на його поверхні, притягують до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знаку (Рис. 4). Молекули води оточують кожен іон електроліту. Зв'язок між іонами при цьому настільки послаблюється, що вони відділяються від кристалу й переходять у розчин. Отже, під впливом молекул полярного розчинника кристалічна ґратка руйнується й утворюються окремі іони. Ці іони утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку, коли розчинник вода – гідрати).

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліти, який містить полярні молекули (Рис. 5). Молекули води, які притягуються до різних боків полярної молекули, спричиняють розходження полюсів цієї молекули – поляризацію. Поляризація у сукупності з коливальним тепловим рухом спричиняє розпад полярної молекули на іони. Як і в попередньому випадку, ці іони гідратуються.

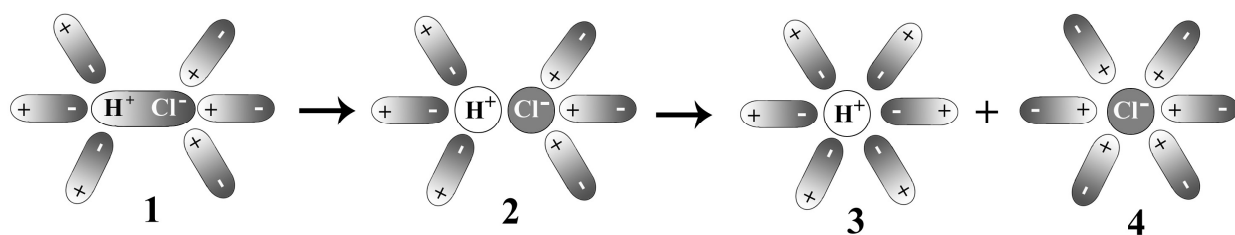


Рис. 5 – Схема електролітичної дисоціації хлороводню HCl у водному розчині:

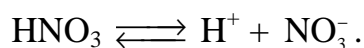
- 1 – полярна молекула HCl , оточена молекулами води;
- 2 – розпад полярної молекули HCl на іони;
- 3 – гідратований катіон (катіон, оточений молекулами води);
- 4 – гідратований аніон (аніон, оточений молекулами води).

Сила електролітів. Константи та ступінь дисоціації

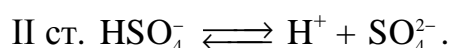
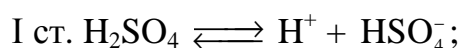
Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісно повноту перебігу процесу дисоціації характеризують **константою дисоціації** (K_d) і **ступенем дисоціації** α , який дорівнює відношенню кількості молекул електроліту, що розпалися на іони у розчині, до загальної кількості молекул. Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і природи розчинника, від температури та концентрації розчину. $0 \leq \alpha \leq 1$ або $0\% \leq \alpha \leq 100\%$. За величиною ступеня дисоціації у розчинах з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л електроліти поділяють на сильні ($\alpha > 30\%$) і слабкі ($\alpha < 3\%$).

Електроліти	Сильні $\alpha > 30\%$	Слабкі та середньої сили $\alpha < 30\%$
Вода	–	H_2O
Солі	усі розчинні	нерозчинні солі
Основи:		
розчинні (луги)	гідроксиди лужних і лужноземельних металів	водний розчин аміаку
нерозчинні	–	всі
амфотерні	–	всі
Кислоти:		
безоксигенові	HI , HBr , HCl	HF , H_2S
оксигенвмісні	HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3	H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH та інші органічні кислоти

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислоти** – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як катіон** утворюють тільки іони Гідрогену. Наприклад:

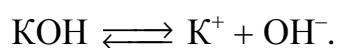


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

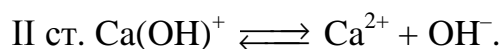
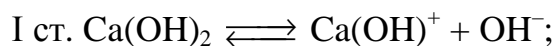


За першим ступенем дисоціація відбувається більш повно.

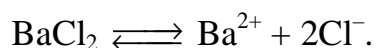
Основи – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як аніон** утворюють тільки гідроксид-іони OH^- . Наприклад:



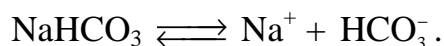
Багатоосновні основи дисоціюють ступінчасто:



Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

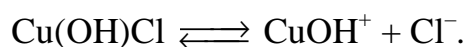


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація іону HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

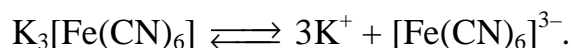
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



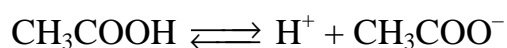
Подвійні солі при дисоціації утворюють прості іони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іону:



Процес дисоціації є зворотним. Тому для нього, як і для будь-якого зворотного процесу, можна записати константу рівноваги, яка в цьому випадку називається константою дисоціації K_d . Наприклад:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Величина K_d залежить тільки від природи речовин і температури.

Для **слабких електролітів** зв'язок між молярною концентрацією (c), ступенем дисоціації (α) і константою дисоціації (K_d) має вигляд:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де c – молярна концентрація електроліту, моль/л;

α – ступінь дисоціації.

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації (із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується). Підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації.

Для *розчинів сильних електролітів* рівняння Оствальда застосовувати *не можна*. Для характеристики властивостей цих розчинів користуються поняттям *активності* a (замість концентрації).

$$a = f c,$$

де a – активність іона;

c – фактична концентрація;

f – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$ і $a = c$.

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I},$$

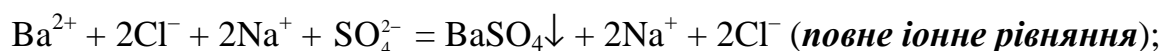
де z – заряд іона;

I – іонна сила розчину, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів іонів на їхню концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2.$$

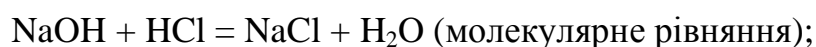
Хімічні реакції, що відбуваються між розчинами електролітів, можна зображувати у вигляді молекулярних та іонних рівнянь.

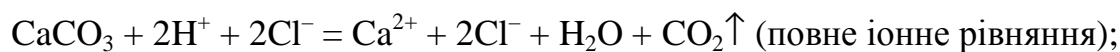
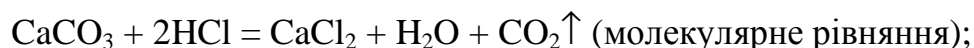
Наприклад:



При складанні іонного рівняння в молекулярному стані залишають осад, слабкий електроліт і летку сполуку.

Наприклад:





Колігативні властивості розчинів електrolітів

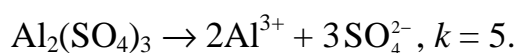
У розчинах електrolітів ці властивості будуть виражені більш яскраво. У формулах для розрахунків з'явиться *ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i)*:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де α – ступінь дисоціації;

k – кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електrolіту.

Наприклад:



1. Зниження тиску насиченої пари над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

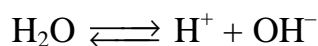
$$2. \text{ Кріоскопія : } \Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

$$3. \text{ Ебуліоскопія: } \Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

$$4. \text{ Осмотичний тиск: } P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT,$$

3.4. Дисоціація води. Водневий показник

Вода – дуже слабкий електrolіт, який частково дисоціює згідно з рівнянням:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C).}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ залишається сталою величиною.

Тому $K_d[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 10^{-14}$.

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ – *іонний добуток води*.

У чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л – нейтральне середовище.

Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-4}$ моль/л) – кисле середовище.

Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-10}$ моль/л) – лужне середовище.

Зручніше оперувати не концентраціями іонів (дуже малі дробові числа), а логарифмами цих величин.

pH – водневий показник – від'ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроген-іонів:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогічно використовують від'ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроксид-іонів:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Якщо $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Тому в нейтральному водному розчині $\text{pH} = 7$, в кислому – $\text{pH} < 7$, в лужному – $\text{pH} > 7$.



Рис. 6 – Водна шкала pH

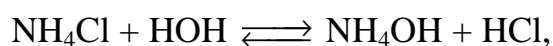
3.5. Гідроліз солей

Слово "гідроліз" буквально означає "розкладання водою". Гідролізом називається усяка взаємодія речовини з водою обмінного характеру, під час якої складові частини речовини з'єднуються зі складовими частинами води. Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, естери, жири, тощо.

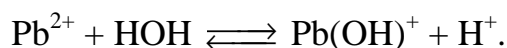
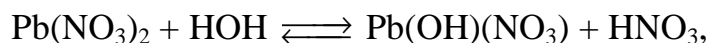
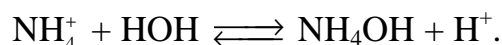
Гідроліз солі є результатом взаємодії іонів солі з молекулами води, що утворюють їх гідратні оболонки.

Реакція обміну між іонами розчиненої солі та іонами води, внаслідок якої утворюється слабкий електроліт, називається *гідролізом солі*.

Більшість реакцій гідролізу – зворотні:



або в іонному вигляді:



Якщо основа чи кислота, що утворюють сіль, є не тільки слабкими електролітами, але й малорозчинними або нестійкими і розкладаються з утворенням летких продуктів, то в цьому випадку гідроліз солі перебігає незворотно:



Здатність солей гідролізуватися залежить від властивостей іонів, що утворюють сіль, і від зовнішніх факторів (температури, концентрації розчину).

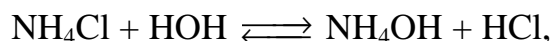
Відсутність гідролізу в розчинах солей

Солі, утворені сильними кислотами і сильними основами (NaCl , KNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4 , NaClO_4 тощо) не піддаються гідролізу. При розчиненні у воді вони розпадаються на катіони сильних основ і аніони сильних кислот, які не здатні при

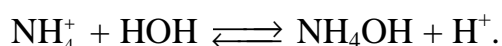
взаємодії з водою утворити молекули слабких електролітів. Водні розчини таких солей мають нейтральну реакцію середовища ($\text{pH} = 7$).

Гідроліз за катіоном

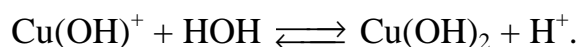
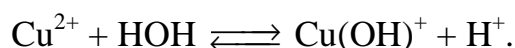
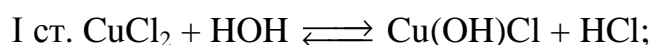
Солі, утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізуються за катіоном:



або в іонному вигляді:



Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні катіони, перебігає ступінчасто через стадії утворення основних солей:



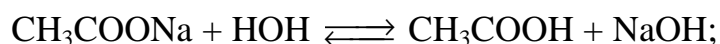
У таких випадках гідроліз майже повністю припиняється на перших стадіях (накопичення іонів H^+ зміщує рівновагу в бік вихідних речовин).

Більш повному гідролізу сприяє розбавлення розчину і підвищення температури. (У такому випадку можна враховувати гідроліз і за другим ступенем).

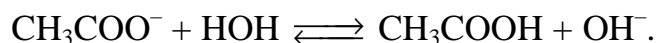
Водні розчини солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами мають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$).

Гідроліз за аніоном

Солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, гідролізуються за аніоном:

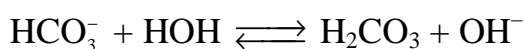
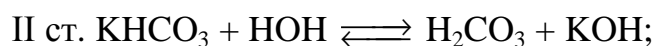
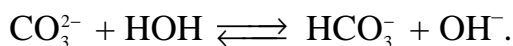
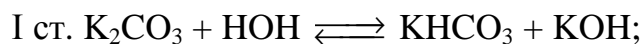


або в іонному вигляді:



Отже, іони CH_3COO^- як іони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють слабкий електроліт (ацетатну кислоту).

Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні аніони, перебігає ступінчасто:

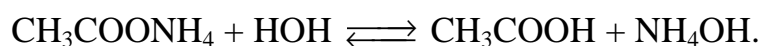


За другим ступенем гідроліз відбувається значно меншою мірою.

Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} > 7$).

Гідроліз за катіоном і аніоном

Солі, утворені слабкими основами і слабкими кислотами, гідролізуються і за катіоном, і за аніоном. Гідроліз може відбуватися значною мірою:



Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти і основи, які утворилися (від їх констант дисоціації). Розчин ацетату амонію має нейтральну реакцію середовища, оскільки $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx K_d(\text{NH}_4\text{OH})$

Якщо $K_d(\text{основи}) > K_d(\text{кислоти})$, то $\text{pH} > 7$, у випадку $K_d(\text{основи}) < K_d(\text{кислоти})$ – $\text{pH} < 7$.

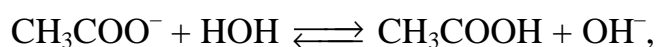
Зміна pH при розчиненні солей у воді

	Сіль утворена		Водний розчин солі	
	кислотою	основою	середовище	pH
	сильною	сильною	нейтральне	7
1	сильною	слабкою	кисле	< 7
2	слабкою	сильною	лужне	> 7
3	слабкою (але сильніше від основи)	слабкою	кисле	< 7
4		слабкою (але сильніше від кислоти)	лужне	> 7
5	однаково слабкими		практично нейтральне	~ 7

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу показує частку гідролізованих молекул і визначається відношенням кількості молів солі, що піддалися гідролізу, до загальної кількості молів солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. Із розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу солі зростає. Повніше характеризує гідроліз константа гідролізу (K_r), яка є константою рівноваги відносно реакції гідролізу.

Наприклад, для CH_3COONa , гідроліз якого відбувається за рівнянням



згідно із законом дії мас, можна записати константу гідролізу K_r у такому вигляді:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

За принципом Ле Шател'є, в разі додавання кислоти рівновага реакції гідролізу зміститься у напрямку вихідних речовин, а в разі додавання води (розбавлення розчину) – у напрямку продуктів реакції.

$$\text{Для } \text{NH}_4\text{Cl} \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

$$\text{Для } \text{CH}_3\text{COONH}_4 \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

Тема 4. Окисно-відновні реакції

4.1. Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.

Окисно-відновні реакції мають велике значення у природі – як у живій, так і у неживій. Наприклад, процес горіння – це окисно-відновна реакція, в якій кисень повітря виступає в якості окисника. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це є окисно-відновні реакції.

За зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві великі групи. До першої належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються окисно-відновними.

Таким чином, **Окисно-відновні реакції** – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

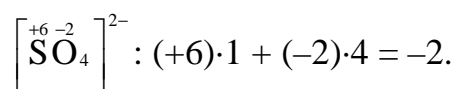
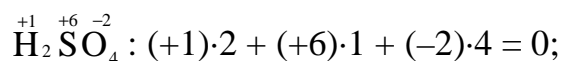
Ступінь окиснення – це умовний заряд, якого набув би атом у молекулі, за умови, що всі електронні пари його хімічних зв'язків змістилися б до більш електронегативного атома.

Наприклад, електронегативність Літію 1, а Флуору – 4, тому в молекулі фториду літію Флуор вважають негативно зарядженим, а Літій – позитивно $\overset{+1}{\text{Li}} \overset{-1}{\text{F}}$.

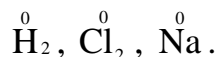
Під **ступенем окиснення** можна також розуміти умовний заряд атома елемента в сполуці, виходячи з припущення, що сполука складається з іонів.

Ступені окиснення обчислюють за певними правилами:

1. **Сума ступенів окиснення всіх атомів сполуки дорівнює 0**, а складного іона – заряду іона:



2. Ступень окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю:



3. Ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають **сталій ступень окиснення**:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступень окиснення **+1**;

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra та Zn мають ступень окиснення **+2**; у Al **+3**.

Інші метали мають змінний ступень окиснення:



4. Гідроген дуже часто має ступень окиснення **+1**. Винятки – гідриди металів, де Гідроген має ступень окиснення **-1**: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}_2}$

5. Ступень окиснення Флуора – завжди **-1**.

6. Оксиген, дуже часто має ступень окиснення **-2**.

Винятки: $\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{-1}{\text{O}_2}, \overset{+2}{\text{Ba}}\overset{-1}{\text{O}_2}, \overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1/2}{\text{O}_2}, \overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}_2}$

7. У молекулах солей ступені окиснення елементів кислотного залишка такі ж самі, як і в молекулах відповідних кислот.

Наприклад: FeSO_4 – сульфат феруму (II), сіль сульфатної кислоти ($\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4}$), тоді $\overset{x}{\text{Fe}}\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4}$: $x + 6 - 2 \cdot 4 = 0$; $x = 2$

8. Ступень окиснення атома, який утворює простий іон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього іона:

Ca^{2+} – (заряд іона позначають праворуч від символу, а ступень окиснення над символом) Кальцій проявляє ступень окиснення **+2**.

Поняття ступені окиснення має у певній мірі формальний характер; він не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Але це поняття є зручним при кваліфікації речовин, а особливо – при складанні рівнянь реакцій.

Найвищий ступень окиснення елемента часто співпадає з номером групи, у якій розташовано елемент у періодичній системі елементів.

Найнижчий ступень окиснення елемента для неметалів можна розрахувати наступним чином: номер групи відняти вісім.

Наприклад, у Нітрогену може бути різний ступень окиснення в сполуках: $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}$, $\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$, $\overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3$, $\overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2$, $\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. Найвищий ступень окиснення – +5, а найнижчий – (–3).

Процес віддавання електронів називають **процесом окиснення**. Частинки, які віддають електрони, є **відновниками**, у процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Процес приєднання електронів називають **процесом відновлення**. Частинки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони.

Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

4.2. Найпоширеніші окисники і відновники

До **окисників** належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення. Насамперед, окисниками є речовини, в яких є елементи в найвищому ступені окиснення.

Найбільш **важливими окисниками** є такі прості речовини: кисень (O_2), галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2). В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} . Найбільш

поширеними окисниками серед складних речовин є: $\overset{+7}{\text{KMnO}}_4$, $\overset{+6}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$, $\overset{+5}{\text{H}}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$, $\overset{-1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, $\overset{+7}{\text{H}}\overset{+7}{\text{Cl}}\text{O}_4$.

До **відновників** належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення. Насамперед це речовини, які містять атоми елементу в найнижчому ступені окиснення.

З простих речовин в якості **відновників** можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень (H_2), вугілля (C). Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , а також позитивні іони металів, що знаходяться у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . Найбільш важливішими відновниками серед складних речовин є: $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{-2}{\text{H}}_2\overset{+2}{\text{S}}$, $\overset{+2}{\text{C}}\text{O}$, $\overset{+4}{\text{H}}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$, $\overset{+3}{\text{Na}}\overset{+3}{\text{N}}\text{O}_2$, $\overset{+4}{\text{Na}}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$.

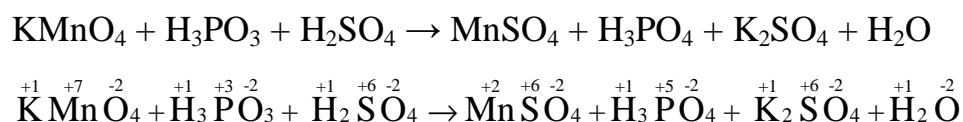
4.3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Одним з методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є **метод електронного балансу**. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. **Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.**

Правила складання рівнянь електронного балансу.

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:

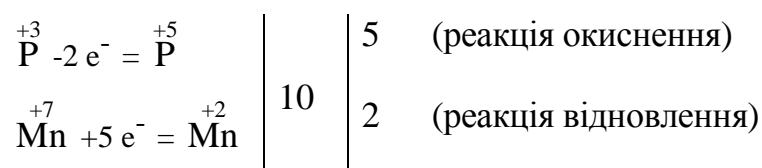


2) Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення.

Ступінь окиснення змінюється у атомів **Mn** і **P**.

3) Записують рівняння електронного балансу, в яких розраховується кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5) Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах.



6) Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції.

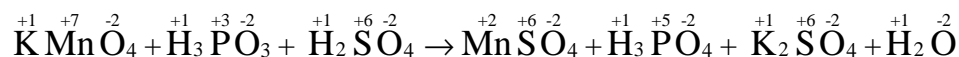


Метод напівреакцій ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції протікають не між окремими елементами, а між іонами.

Правила складання окисно-відновних реакцій методом напівреакцій

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:



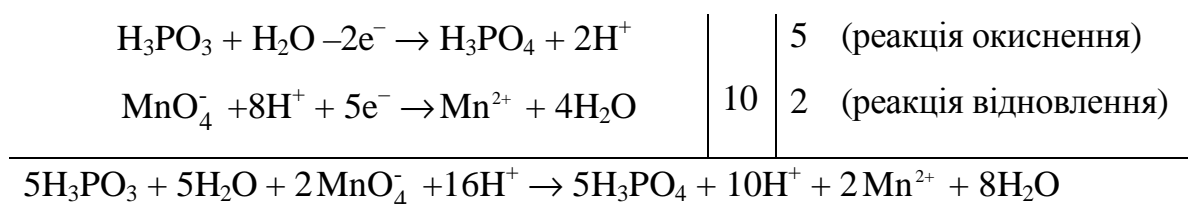
2) Записують реакцію у вигляді іонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (іонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



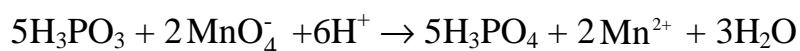
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу MnO_4^- та Mn^{2+} .

3) Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. **Слід пам'ятати**, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У **кислому середовищі** надлишок кисню в іоні забирається іонами H^+ , недолік - компенсується H_2O ; у **лужному і нейтральному середовищі** надлишок кисню в іоні забирається H_2O , недолік - компенсується OH^- іонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



5) Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:

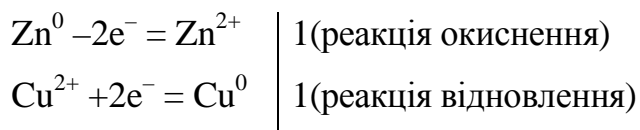
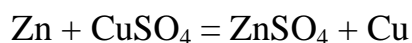


Тема 5. Хімічні джерела електричного струму

5.1. Ряд стандартних електродних потенціалів

Переважає більшість елементів періодичної системи – метали. Як зазначалося в попередньому розділі, ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний. Тобто, усі метали відносно легко віддають валентні електрони і виявляють відновні властивості. Але відновні властивості виявляються у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніший, тим енергійніше він вступає у взаємодію з іншими речовинами. Кількісною мірою металічної активності у водних розчинах можна вважати **стандартний електродний потенціал** (φ^0).

Розглянемо окисно-відновну реакцію між шматочком цинку і розчином сульфату купруму:

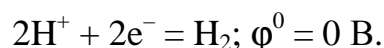


Атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам Cu^{2+} і перетворюються на іони цинку Zn^{2+} , а іони купруму відновлюються і виділяються у вигляді металеві міді. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок міді в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, ніж мідь, тобто його атоми легше віддають електрони, ніж атоми міді.

Витіснення одних металів із розчинів їхніх солей іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який згрупував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “**ряд витіснення**”. У наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг, або **ряду стандартних електродних потенціалів**.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Виміряти потенціал окремого електроду неможливо. Щоб побудувати чисельну шкалу електродних потенціалів, необхідно потенціал певного окисно-відновного процесу прийняти за нуль. В якості еталона, з метою створення такої шкали, прийнятий наступний процес:



Значення стандартних електродних потенціалів (φ^0) – це значення потенціалів металів визначені відносно **нормального водневого електрода** за **стандартних умов** ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $c(\text{Me}^{z+}) = 1 \text{ моль/л}$)

Значення стандартних електродних потенціалів наведені у ряді напруг металів.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb
$\varphi^0, \text{В}$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13

	H	Cu	Ag	Hg	Au
$\varphi^0, \text{В}$	0	0.34	0.80	0.85	1.50

Більш активні метали мають нижчі значення φ^0 . Із зростанням φ^0 відновна властивість металу зменшується.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах, за кімнатної температури і концентрації іонів металу 1 моль/л. Окрім того, потрібно зауважити, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність.

Значення потенціалу за умов, що відрізняються від стандартних, обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$ – електродний потенціал металу;

$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$;

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$;

z – кількість електронів, які беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$);

$c(\text{Me}^{z+})$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298\text{K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$) множник перед логарифмом $\frac{2,3RT}{F} = 0,059\text{В}$.

Тому маємо:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+})$$

5.2. Гальванічні елементи

У сучасній літературі хімічні джерела струму зазвичай називають *гальванічними елементами*. Розрізняють первинні елементи (батарейки) та вторинні елементи (акумулятори).

Принцип дії будь-якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну, причому у випадку *первинного гальванічного елемента*, або елемента разового використання, хімічні процеси є незворотними, тобто після витрати реагентів таке ХДС більше не зможе працювати. *Вторинні елементи*, або елементи багаторазового використання, використовують зворотні реакції. У режимі роботи

(розрядження) акумулятор є джерелом струму, у режимі зарядження він споживає енергію зовнішнього джерела.

Для створення ХДС необхідно мати два **електроди**, з'єднаних провідником, один з яких має бути здатним віддавати електрони, а інший – приймати. Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених з різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами), один з яких (з меншим стандартним електродним потенціалом) буде окиснюватися ($\text{Me} - \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}^{\text{z}+}$), інший – відновлюватися ($\text{Me}^{\text{z}+} + \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}$). Обидві пластини мають бути занурені у розчин електроліту, який виконуватиме функцію переносу заряду від одного металу до іншого. Тобто в цій конструкції електрони від відновника до окисника передаються не у процесі безпосереднього контакту, а за допомогою металічного провідника.

Електрод (активна маса) або напівелемент – це система, яка містить електропровідні матеріали в контакті з електролітом.

Електрод, на якому іде окиснення, називають **анодом** (А). Електрод, на якому іде відновлення, називають **катодом** (К). При роботі хімічних джерел струму анод вважають негативно зарядженим електродом, а катод – позитивно зарядженим електродом.

Для роздільного перебігу процесів окиснення та відновлення дві пластини (тобто електроди) потрібно розділити просторово. З цією метою використовують так звану **діафрагму** (або **сепаратор**).

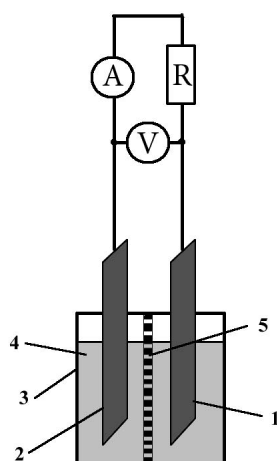


Рис. 7 – ХДС: позитивний електрод (катод) (1), негативний електрод (анод) (2), корпус (3), електроліт (4) та діафрагма або сепаратор (5).

До речі, найпростіший гальванічний елемент можна створити навіть з підручних матеріалів, наприклад, якщо зібрати стовпчик з монет, чергуючи монети з жовтого та білого металу, проклавши між ними папір, змочений у розчині солі. При цьому ЕРС такого елемента буде пропорційна кількості монет.

Хімічні джерела струму винайдені на основі досліджень Л.Гальвані та А.Вольта наприкінці 18 ст. Фізіолог Луїджі Гальвані під час дослідів випадково помітив, якщо провідником з'єднати два метали, наприклад мідь і залізо, і накласти на м'язи мертвої тварини, то м'язи починають скорочуватися. Однак, Гальвані пояснив це явище властивостями живої тканини, а не властивостями металів. Дослідження продовжив фізик Александро Вольта, зібравши електричне коло з двох металів, між якими був прошарок сукна, змоченого розчином присоленої води, Вольта запропонував перший гальванічний елемент. Перші варіанти конструкції мали позитивні електроди з міді або срібла, а негативні – з цинку або олова. Створивши вперше в світі ХДС, сам А.Вольта ніколи не пов'язував його дію з хімічними процесами між електродами та електролітом, а природу виникнення електрорушійної сили пояснював контактом між металами.

Ця теорія була піддана критиці прихильниками хімічної та термодинамічної теорії ЕРС гальванічних елементів у першій половині 19 ст.

В історичному розвитку ХДС одним з головних досягнень був елемент Даніеля, удосконалений російським ученим Б.С.Якобі (1836 р.).

Цей гальванічний елемент мав цинковий негативний електрод (анод), занурений у розчин ZnSO_4 , а позитивний мідний (катод) – занурений у CuSO_4 . Між розчинами була пориста перегородка (межа). Елемент Даніеля-Якобі мав порівняно просту конструкцію, але за його допомогою можна було отримувати відчутну ємність. І тому він знайшов практичне використання в телеграфному зв'язку, електротехніці та у військовій справі. Елемент Даніеля-Якобі був яскравим доказом виникнення ЕРС за рахунок хімічних реакцій на межі метал-розчин.

У першій половині 19 ст. у різних країнах було розроблено низку гальванічних елементів, у яких використовували розчини кислот та лугів. Такі елементи мали порівняно великі розрядні характеристики, але термін їх дії був малим через значну хімічну активність робочих електролітів.

Новим потужним імпульсом у розвитку ХДС було відкриття елемента Лекланше, в якому позитивним електродом використано твердий деполяризатор – діоксид мангану. Цей елемент у різних конструктивних модифікаціях використовують і останнім часом. Порівняна простота конструкції, доступність активних матеріалів та великий попит дали змогу виготовляти декілька мільярдів елементів на рік.

Новим досягненням у розвитку джерел струму було створення Г.Планте в 1860р. ХДС багаторазової дії – свинцевого акумулятора. Акумулятор становив собою два листи свинцю, розділені сепаратором з губчастої резини. Електролітом була 10% -ва сульфатна кислота.

Важливим етапом розвитку ХДС було створення елементів та акумуляторів з літійовим та натрієвим негативними електродами. Використання лужних металів у

джерелах струму стало можливим завдяки апротонним неводним електролітам, в яких ці метали хімічно стійкі і мають високий негативний потенціал.

У зв'язку з тим, що ХДС набули надзвичайно широкого розповсюдження в техніці, в наш час розроблено безліч матеріалів для вироблення різних складових ХДС, сформульовано основні вимоги до цих матеріалів для досягнення оптимальної якості.

Так, в якості матеріалу для **аноду** переважно використовують метали з високим негативним потенціалом (цинк, кадмій, свинець та ін.), для **катоду** – сполуки, метали або суміші з позитивним потенціалом (Ag_2O , NiOOH , MnO_2 , AgCl , CuCl та ін.).

В якості **електролітів** використовують розчини кислот, лугів, солей, розплави або тверді речовини, які **забезпечують проходження електричного струму і беруть участь в електродних реакціях**. Природа та склад електроліту значною мірою залежать від вимог щодо експлуатації ХДС. Найбільш поширеними електролітами є розчини H_2SO_4 (свинцеві акумулятори), KOH (лужні ХДС), солей у воді та органічних розчинниках. **Вимоги до електролітів ХДС:** досить висока питома електропровідність, іони електроліту не повинні активно реагувати з електродами, мала агресивність відносно деталей джерела струму.

Для виготовлення **діафрагми (сепаратора)** використовують хімічно стійкі пористі діелектричні матеріали, які **запобігають контакту між електродами**. У сепараторах електроліт заповнює пори і забезпечує електропровідність простору між електродами. Залежно від типу ХДС та особливостей електролізних реакцій, сепаратор повинен механічно утримувати активну масу, протидіяти деформації електродів, появі дендритів, проникненню продуктів розряду електродних матеріалів до протилежних електродів, а також мати газопроникність. Якщо електроліт знаходиться тільки в сепараторі, його називають **матричним**. У цьому разі сепаратор є електролітоносієм, а електроліт у ньому утримується капілярними силами біля поверхні електродів. В окремих ХДС сепаратори виготовляють з

ультра-мікропористих мембран, що становлять собою високомолекулярні сполуки (матриці) з іоноелектронними властивостями.

Корпус джерела струму становить собою герметичну або напівгерметичну посудину з металу, полімеру, скла. Вибір матеріалу корпусу визначається властивостями електроліту, активних мас та продуктів реакцій. Струмівідводи (перемички) виготовляють з металевих провідників корозійностійких до електроліту, активних мас та з якнайменшим електричним опором.

Особливу групу хімічних джерел струму (ХДС) утворюють **паливні елементи (електрохімічні генератори)**, що використовують звичайні компоненти палив. На аноді паливних елементів окиснюються паливні (H_2 , CO , CH_4 , спирти, бензин, керосин), а на катоді відновлюються окисники (O_2 повітря, H_2O_2 , Cl_2 і т. д.). Порівняно з іншими джерелами електроенергії на борту літальних апаратів, паливні елементи мають дуже високий коефіцієнт корисної дії і високу потужність на одиницю маси та об'єму.

Щоб більш детально зрозуміти хімічні процеси, на яких ґрунтується дія гальванічного елемента, розглянемо конкретний приклад – мідно-цинковий гальванічний елемент (Рис. 8).

Він складається з двох пластин, виготовлених із цинку та міді, які занурено у розчини сульфату цинку та сульфату купруму, відповідно, з'єднаних провідником. Склянки з розчинами з'єднані "сольовим мостом" (вигнута скляна трубка, заповнена зазвичай розчином KCl або NH_4NO_3). Така система дає можливість просторового розділення окисно-відновної реакції: процес окиснення перебігає на одному металі (цинку), а процес відновлення – на іншому металі (міді). Таким чином, електрони передаються від відновника до окисника зовнішнім електричним колом.

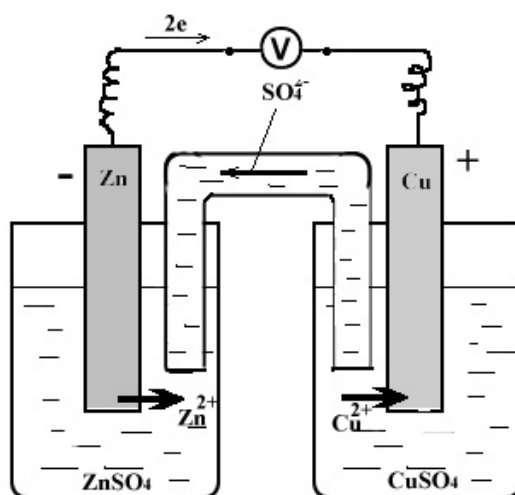
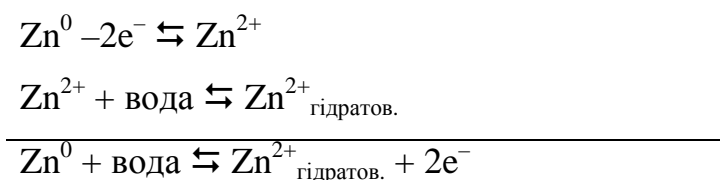


Рис. 8 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

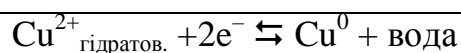
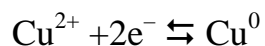
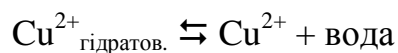
Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

На границі цинка з розчином сульфату цинка відбувається процес перетворення атомів цинку на іони, які гідратуються і переходять у розчин. При цьому вивільняються електрони. Ці процеси можна зобразити схематично:



Під час роботи мідно-цинкового гальванічного елемента, тобто при замиканні кола, вивільнені електрони рухаються зовнішнім колом у напрямку мідного електроду.

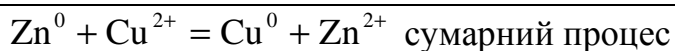
На границі міді з розчином сульфату міді відбувається процес переходу іонів купруму з розчину на поверхню металу. При цьому відбувається процес відновлення іонів міді. Електрони, які перейшли від цинкового електроду, з'єднуються з катіонами міді з розчину й утворюють атоми міді, які виділяються у вигляді металу. Ці процеси можна зобразити схематично:



У той же час позитивні іони цинку переходять "сольовим мостом" до мідної пластинки, щоб компенсувати зменшення позитивних частинок біля мідної пластинки. Так само негативно заряджені сульфат-іони переходять до цинкової пластинки, щоб компенсувати надлишок позитивного заряду біля цинкової пластинки.

У *гальванічному елементі анодом* є той електрод, потенціал якого менший. На ньому відбувається процес окиснення, при цьому метал-відновник розчинюється. *Катод* – метал з більшим значенням електродного потенціалу. Метал катоду відновлюється.

Процеси, які відбуваються у мідно-цинковому гальванічному елементі можна спрощено відобразити такими рівняннями:



Важлива характеристика гальванічного елемента – *електрорушійна сила (ЕРС) E (В) елемента* – дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

де $\varphi_{\text{К}}$ – потенціал катоду (правий півелемент)

$\varphi_{\text{А}}$ – потенціал (лівий півелемент). Або

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}.$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$).

Схему гальванічного елемента можна записати так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення, і він залишається сталим під час вимірювань.

Первинний мангано-цинковий (МЦ) гальванічний елемент (елемент Лекланше).

Розповсюдження мангано-цинкових елементів пов'язане зі вдалим поєднанням певних їх якостей: відносної дешевизни, задовільних електричних показників, прийнятному збереженню й зручності користування.

Загальна схема мангано-цинкового елемента приблизно має такий вигляд:

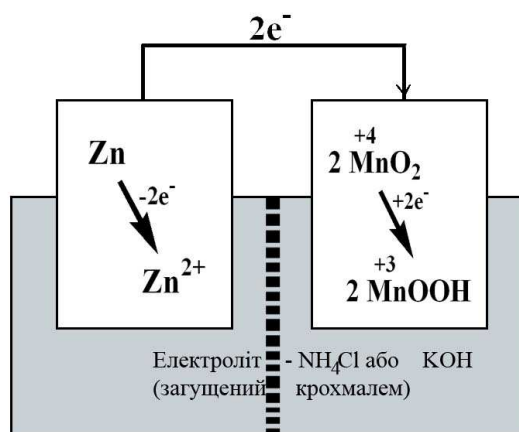


Рис. 9 – Схема процесів, які відбуваються на електродах мангано-цинкового гальванічного елемента

Серед мангано-цинкових елементів розрізняють *сольові та лужні* (залежно від природи електроліту).

Схема електрохімічного ланцюга та струмоутворюючі реакції *сольового МЦ елемента* спрощено можна записати так:

(-) $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2(\text{C})$ (+),

(-) $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+$ | 1

(+) $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{MnOOH}\downarrow + \text{OH}^-$ | 2

$\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnOOH}\downarrow$.

$\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{MnOOH}\downarrow$.

В сольовому елементі негативний електрод виготовлений у вигляді циліндра з цинку, легованого свинцем (Рис. 9). Він також виконує функцію корпусу, а тому повинен мати механічну міцність.

Позитивний електрод виготовляють з активної агломератної маси, до складу якої входять: MnO_2 (піролюзит), струмопровідні добавки (графіт, ацетиленова сажа), електроліт.

Сепаратор з електролітом виготовлений із лугостійкого паперу, на який наносять шар загущеного електроліту: ZnCl_2 , CaCl_2 , NH_4Cl , HgCl_2 . Такий сепаратор називають пастовою діафрагмою.

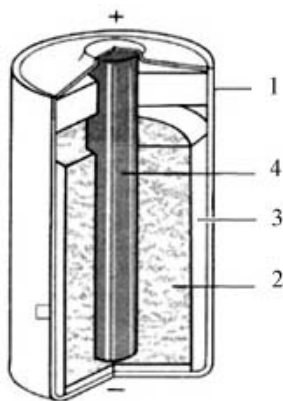


Рис. 10 – Мангано-цинковий сольовий гальванічний елемент:

1 – цинковий циліндр (анод); 2 – катод; 3 – сепаратор з електролітом;

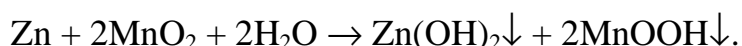
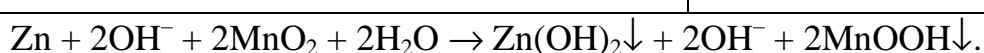
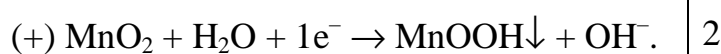
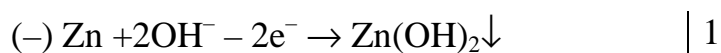
4 – вугільний електрод (струмувідвід позитивного електрода)

Компоненти електроліту мають певне функціональне призначення. Хлорид амонію стабілізує рН та активує поверхню цинку, хлорид цинку стабілізує

електропровідність та зменшує саморозряд елемента. Хлорид кальцію зберігає вологість і підвищує працездатність за низької температури. Хлорид ртуті (сулема) використовують для амальгамації цинку та зменшення саморозряду (*саморозряд* – побічні процеси, які спричиняють до непродуктивної витрати активних мас електродів, тобто без генерування електричного струму). Загущення електроліту проводиться крохмалем або борошном.

Використання цинкового електрода як корпусу елемента дозволяє обходитись без додаткового виготовлення корпусу, що скорочує технологічний процес та зменшує собівартість. Але корозія цинкового корпусу зменшує термін служби та відповідно коефіцієнт використання цинку. З метою ліквідації цих недоліків розроблено герметичний елемент, у якому складові деталі розміщені в корпусі з білої жести. У такому конструктивному варіанті коефіцієнт використання цинку вищий і термін служби значно збільшується. Слід також зазначити компактність та простоту конструкції сольових елементів, що дає змогу реалізувати високу технологічність та малу собівартість таких елементів.

Для лужного МЦ елемента маємо:



Лужний елемент конструктивно відрізняється від сольового. Головна особливість лужного елемента – це використання пористого негативного електрода з цинкового порошку. Такий електрод за хімічною активністю в 2-3 рази перевищує цинковий електрод сольових елементів. Пастова негативна маса включає суміш цинкового порошку з домішками HgO, загущених лужним електролітом. Оксид ртуті додають для амальгамації цинку, що суттєво зменшує саморозряд елемента. Останнім часом домішки сполук ртуті замінюють органічними інгібіторами, ефективність зменшення саморозряду яких не поступається сполукам ртуті. Негативний електрод, виготовлений у формі

циліндра, розташовують вздовж осі елемента. У центрі його знаходиться струмовідвід, який додатково відіграє роль каркаса електрода.

Корпусом лужного елемента є сталевий нікельований циліндр з контактним виступом. На внутрішню частину циліндра наносять агломератну масу позитивного електрода. Вона включає суміш MnO_2 , графіту, ацетиленової сажі, зволожену електролітом KOH . Пастова діафрагма являє собою шар електроліту KOH з ZnO , загущеного крохмалем. Вона заповнює простір між позитивним та негативним електродами.

До недоліків лужних елементів слід віднести малу механічну міцність електродних матеріалів, яку необхідно враховувати при виготовленні та використанні таких джерел струму.

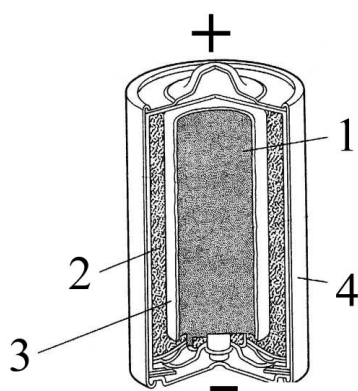


Рис. 11 – Мангано-цинковий лужний гальванічний елемент:

1 – цинковий порошок (анод); 2 – катод 3 – сепаратор з електролітом; 4 – корпус

Сучасні мангано – цинкові елементи розділяються за будовою на циліндричні, прямокутні, чашкові та галетні. Найбільш поширеними елементами є циліндричні елементи.

Відповідно до Держстандарту України сольові елементи позначають – 316, 336, 343, 373, а лужні – А316, А343, А373. За рекомендаціями міжнародної електротехнічної комісії (МЕК) сольові елементи позначають: R6, R12, R14, R20, а лужні – LR6, LR12, LR14, LR20.

Порівняємо електричні характеристики МЦ елементів:

ДСТУ	МЕК	ЕРС, В	Ємність, А·год.	Внутрішній опір, Ом
316	R6	1,5	0,2-0,3	20-25
A316	LR6	1,55	~ 1	15-25

Саморозряд гальванічних МЦ елементів є однією з важливих електричних експлуатаційних характеристик. Він визначається корозійним процесом негативного цинкового електрода в електроліті. Слід зазначити, що швидкість корозії цинку в лужних МЦ елементах в 2-3 рази менша порівняно із сольовими. Тому МЦ лужні елементи мають більший термін користування.

Первинні гальванічні елементи мають найрізноманітніші використання в усіх сферах життєдіяльності людини як у побуті (електроприладах, іграшках для дітей і т.і.), так і в промисловості. Кожного року в світі продають батарейок на 48 млрд доларів і ця цифра щорічно зростає на 6%. Розроблено елементи живлення найрізноманітніших розмірів, зокрема дуже маленькі (наприклад, ті, які використовують у наручних годинниках, розміром приблизно 5,8 мм у діаметрі), також до сьогодні використовують елементи значних розмірів. Елементи широкого вжитку мають напругу від 1,2В до 12В. Широко використовують гальванічні елементи в електрокардіостимуляторах, які вживлюють в організм людини, щоб подавати імпульси струму на серцевий м'яз.

5.3. Акумулятори

Свинцеві кислотні акумулятори

Акумулятори належать до вторинних гальванічних елементів, тобто елементів багаторазового використання, які характеризуються оборотністю процесів окиснення-відновлення, що лежать у їх основі.

Винахід гальванічних елементів багаторазового використання належить французькому вченому Гастону Планте (1859 рік). На дві свинцеві пластини, покриті плівкою оксиду плюмбуму, занурені у розведену сульфатну кислоту, подавали деякий час електричний струм. Після підключення до пластин

гальванометра з'ясувалося, що акумулятор почав самостійно виробляти електричний струм і при цьому виділяти майже всю енергію, яку на нього подали. Процес зарядки можна було повторювати багато разів: елемент незмінно працював справно і не руйнувався (рис. 12).

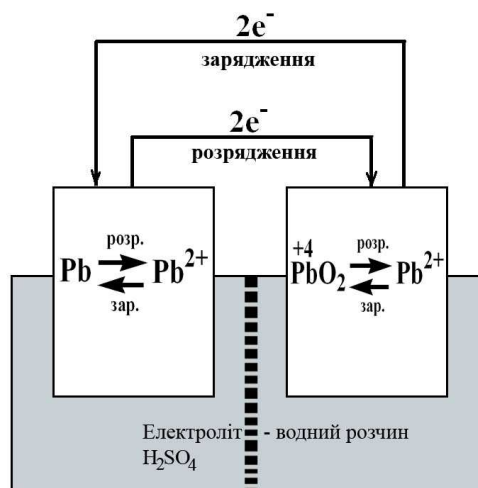


Рис. 12 – Схема процесів, які відбуваються на електродах свинцевого кислотного акумулятора

Сучасний свинцевий кислотний акумулятор складається з пластмасового корпусу, позитивних (покритих PbO₂) і негативних (губчатим свинцем) пластин, сепаратора, який розділяє ці пластини і пропускає електроліт, та електроліту – водний розчин сульфатної кислоти (32–36 %-вий, $\rho = 1,23 - 1,27 \text{ г/см}^3$). У свинцевому кислотному акумуляторі кількість негативних пластин завжди на одну більша, ніж позитивних. Негативні пластини завжди розташовані скраю.

У конструкціях автомобільних свинцево-кислотних акумуляторів учені намагалися якомога збільшити поверхню електродів, не порушуючи при цьому їхньої міцності. Адже саме від величини поверхні залежить енергоємність акумулятора. На сьогодні пластини акумулятора виготовляють у формі свинцевих решіток, покритих оксидом плюмбуму (IV) і губчатим свинцем. Заряджений

акумулятор має напругу на клеммах 2-2,2В. Термін служби 200-500 циклів заряду-розряду.

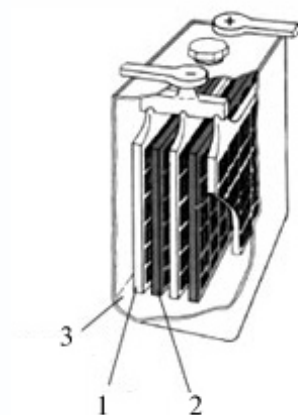


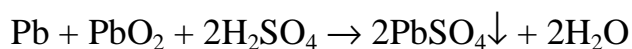
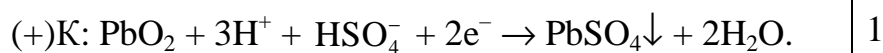
Рис. 13 – Свинцевий кислотний акумулятор:

1 – негативна пластина (свинцева); 2 – позитивна пластина (PbO_2); 3 – корпус

Схему електрохімічної системи, яка лежить в основі дії свинцевого елемента можна записати наступним чином:



Розрядження:



При з'єднанні електродів провідником зі споживачем енергії ми розряджаємо акумулятор. Позитивно заряджена пластина (катод) буде відновлюватися, а негативна (анод) – окиснюватися.

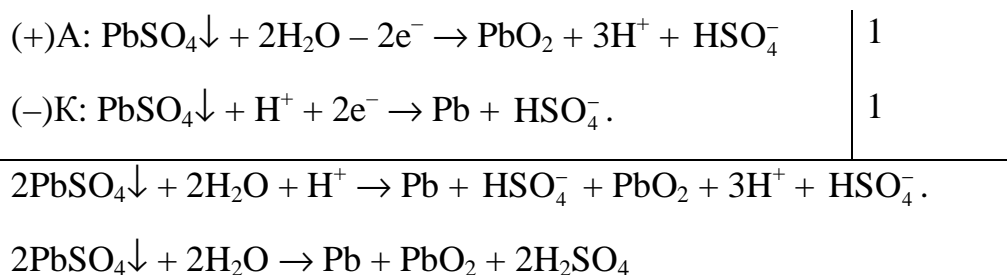
Зі схеми (рис. 12) видно, що на аноді відбувається окиснення атомів свинцю гідроген-іонами, які містить розчин сульфатної кислоти. Атоми свинцю втрачають валентні електрони, перетворюються на іони Pb^{2+} , а вивільнені електрони йдуть зовнішнім провідником до катоду. Позитивні іони Pb^{2+} переходять зі свинцевої

пластинки у розчин, де їх нейтралізують негативні гідросульфат іони (HSO_4^-) з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму.

Вивільнені електрони відновлюють на катоді оксид плюмбуму (PbO_2) до катіонів Pb^{2+} , які переходять з катоду у розчин і нейтралізуються негативними гідросульфат-іонами з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму. Тобто у процесі роботи акумулятора і на аноді, і на катоді утворюється малорозчинний сульфат плюмбуму, а сульфатна кислота – витрачається, перетворюючись на воду. Концентрацію кислоти необхідно контролювати під час розрядження акумулятора, густина електроліту не повинна бути меншою за $1,7 \text{ г/см}^3$. Тобто вимірювання густини електроліту є точним показником, який визначає ступінь зарядженості акумулятора.

Як тільки пластини вкриваються шаром малорозчинного сульфату плюмбуму, питома електрична провідність якого дуже низька (10^{-6} см/м), акумулятор припинить давати струм. Через деякий час на електродах може початися процес сульфатації – поступового перетворення дрібнокристалічного сульфату плюмбуму на твердий шар крупнокристалічного осаду. Акумулятор із засульфатованими електродами дуже важко заряджати. Тому розряджати менше певної напруги ($1,7 - 1,8\text{В}$), зберігати в розрядженому стані, а також систематично недозаряджати свинцевий кислотний акумулятор не можна. До того ж, за цих умов на аноді решітка зі свинцю може занадто потоншати у процесі реакції, і пластини, втративши міцність, розсиплюються.

Зарядження:



У процесі пропущення струму через електроліт із сульфатної кислоти на свинцевій пластині, яка з'єднана з негативним полюсом джерела струму — катодом, відновлюється свинець. На електроді, з'єднаному з позитивним полюсом — анодом, виділяється PbO_2 . Акумулятор зарядиться на той момент, коли катод цілком стане чистим свинцем, а анод — оксидом плюмбуму (IV). Тоді між електродами фіксується найбільша напруга. Процес зарядження акумулятора з погляду теоретичної хімії — це процес електролізу, теоретичні засади якого будуть описані у наступному розділі.

Розряджають і заряджають акумулятори (це стосується практично всіх видів електрохімічних акумуляторів) зазвичай із досить малим навантаженням, невеликими струмами і досить тривалий час — кілька годин.

Свинцеві кислотні акумулятори випускають стартерні або пускові (ємністю від 5 до 200 А·год., напругою 6В та 12В, використовують в автомобілях); тягові (від 40 до 1200 А·год., використовують на залізничному транспорті); стаціонарні батареї (від 40 до 5000 А·год.).

Свинцеві кислотні акумулятори досить економічні. Вони надають можливість одержувати досить великі значення сили струму.

Однак вони й примхливі, часто псуються, недовговічні, схильні до саморозряду. До того ж свинець — порівняно рідкий і дорогий метал, до чистоти електроліту висувають великі вимоги (не повинно міститись домішок іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та інших, тому що ці іони можуть спричинити утворення "містків" (дендритів) між електродами, коротке замикання і саморозряд). Кислота — небезпечна у використанні.

Лужні нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори

Нікель-кадмієвий лужний акумулятор був розроблений шведським винахідником Юнгером у 1900р., а у 1901р. американським винахідником Едісоном був розроблений нікель-залізний акумулятор. Обидва види акумуляторів мають аналогічні питомі характеристики, термін служби, механічні властивості.

В основі дії лужного нікель-кадмієвого акумулятора лежить наступна електрохімічна система (рис. 14):

(-) Cd|KOH|NiOOH (+)

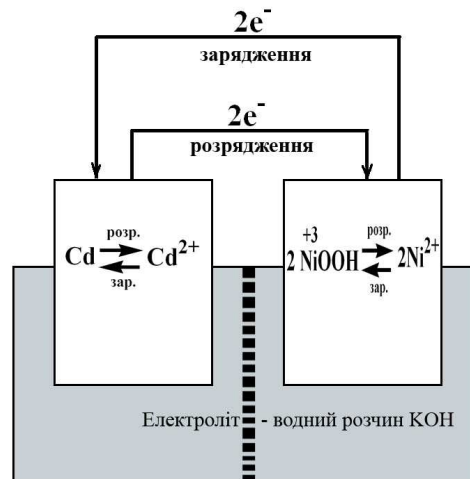
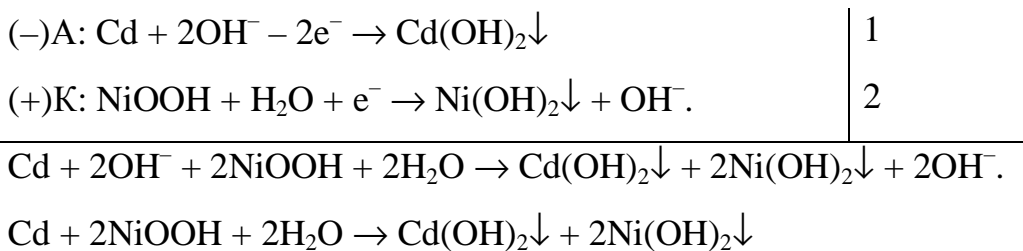


Рис. 14 – Схема процесів, які відбуваються на електродах нікель-кадмієвого акумулятора

Хімічні реакції, які відбуваються на електродах у процесі зарядження-розрядження:

Розрядження:



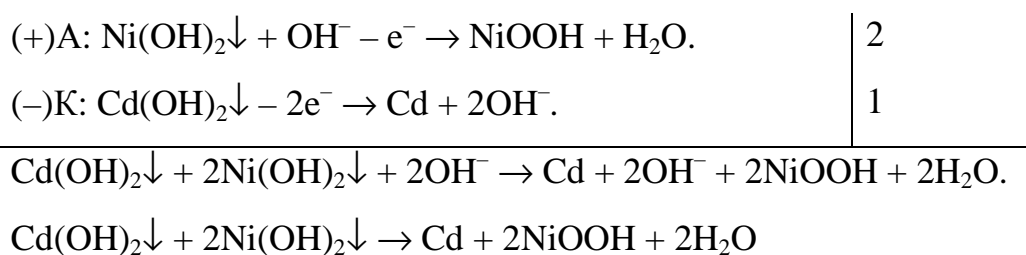
Зі схеми видно, що у процесі роботи акумулятора відбуваються наступні хімічні процеси: кадмієва пластинка (або залізна) у розчині лугу починає окиснюватися, тобто атоми кадмію (заліза) втрачають валентні електрони, перетворюючись на позитивні іони кадмію (Cd^{2+}), які переходять у розчин і нейтралізуються гідроксид-іонами. У результаті на кадмієвих пластинах утворюється осад гідроксиду кадмію (II).

Вивільнені під час окиснення кадмію електрони зовнішнім провідником переходять до нікелевих пластин, покритих NiOOH. Там відбувається процес відновлення Ni^{3+} до Ni^{2+} з подальшим утворенням гідроксиду нікелю (II). У результаті на нікелевих пластинах утворюється осад гідроксиду нікелю (II).

Як тільки кадмієві і нікелеві пластини вкриються шаром малорозчинних сполук, акумулятор припинить давати струм. Його необхідно заряджати.

На відміну від свинцевого кислотного акумулятора у процесі розрядження лужного акумулятора концентрація лугу не змінюється.

Зарядження:



Сучасні нікель-кадмієві акумулятори складаються з корпусу, виготовленого з нікельованого заліза, бокові стінки з метою збільшення міцності піддають гофруванню. Також лужні акумулятори містять позитивні пластини, активною масою яких є NiOOH, та негативні пластини, активною масою яких є Cd (або Fe – якщо це нікель-залізний акумулятор). Кількість позитивних пластин завжди на одну більше, ніж негативних. Між негативними і позитивними пластинами розташовані ебонітові прокладки (сепаратори). Крайні позитивні пластини не ізолюють від стінок корпусу, тому корпус є позитивним полюсом акумулятора.

Між дном корпусу і нижніми краями пластин є вільний простір, який запобігає замиканню пластин, якщо на дно корпусу потрапить графіт або активна маса. Цей простір називають грязьовим. Простір між верхніми краями пластин і кришкою корпусу називають газовим простором. Він запобігає розбризкуванню електроліту через горловину кришки під час заряду акумулятора.

Заряджений акумулятор має напругу на клеммах 1,25-1,35В, тобто менше ніж у свинцевого кислотного, а термін служби 1000 циклів заряду-розряду, що є значно більше.

Слід зазначити, що лужні акумулятори більш прості в експлуатації та надійніші, ніж кислотні. Їх можна зберігати в розрядженому стані.

Але лужні акумулятори коштують дорожче за свинцеві кислотні та є менш економчними. Компоненти лужних акумуляторів є токсичними для довкілля, а утилізація їх є проблемою, тому в багатьох країнах обмежують їх використання.

Використовують лужні акумулятори в міському електротранспорті, електрокарах, рудничних електровозах і т.і.

Перспективні хімічні джерела струму – літієві акумулятори

Літій є найлегшим металом, разом з тим він має дуже негативний електрохімічний потенціал. Завдяки цьому джерела струму на основі літію повинні мати велику напругу розряду.

Перші спроби створення літієвого акумулятора були зроблені Льюїсом у 1912 р. Але тільки з 70-х років літієві акумулятори отримали реальне розповсюдження.

Літій дуже енергійно реагує з водою з виділенням водню і розчиненням безпосередньо літію. Тому воду замінили на певні органічні розчинники, у яких літій менш активний та відсутні гідроген-іони, які можуть взаємодіяти з літієм. Таким розчинником є, наприклад, пропіленкарбонат. До того ж для ефективного функціонування літієвих акумуляторів важливою є проблема позитивного електроду, який має відновлюватися у неводних розчинах.

Під час спроб створити безпечне джерело струму на основі літію дослідження привели до заміни металічного літію в акумуляторі на сполуки літію з оксидами певних металів, наприклад, літій-кобальт-оксиду (Li_xCoO_2).

Дуже спрощено процеси, які відбуваються під час роботи акумулятора, можна уявити наступним чином. Атоми літію, які знаходяться у кристалічній

гратці графіту (негативний електрод), втрачаючи свої валентні електрони, перетворюються на іони Li^+ і переходять у неводний розчин електроліту. Сполуки, у кристалічну ґратку яких можуть вбудовуватись атоми або іони іншої сполуки, називаються інтеркаляційними сполуками; їх формули не будуються за законами валентності. Звільнені електрони зовнішнім колом ідуть до позитивного електроду, яким є літій-кобальт-оксид. У кристалічну ґратку цієї сполуки також можуть вбудовуватись іони літію. Останні приймають електрони, які прийшли з аноду і перетворюються на атоми літію. У той самий час, нестача іонів літію в анодному просторі поповнюється за рахунок тих іонів, що рухаються від аноду через електроліт.

Тобто, в такому гальванічному елементі у процесі розрядження-зарядження іони літію (Li^+) переходять з одного електроду на інший. Акумулятор розрядиться, коли всі атоми літію, вбудовані в ґратку графіту, перетворяться на іони, перейдуть до ґратки літій кобальт оксиду і там перетворяться на атоми літію (рис. 15).

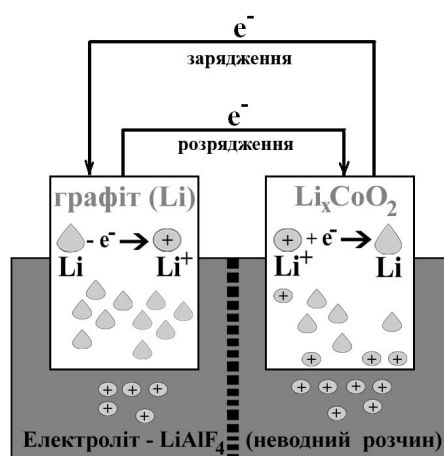


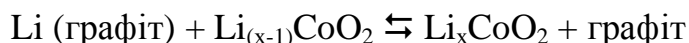
Рис. 15 – Схема процесів, які відбуваються на електродах літій-іонного акумулятора

Загальну схему літійового акумулятора можна записати наступним чином:



Розрядження – зарядження:

(-)A: Li (графіт) – e ⁻ ⇌ Li ⁺ + графіт	1
(+)K: Li ⁺ + e ⁻ + Li _(x-1) CoO ₂ ⇌ Li _x CoO ₂ .	1



Конструктивно та за технологічним процесом виготовлення сучасні літій-іонні акумулятори поділяють на літій-іонні та літій-іон-полімерні. Останні відрізняються від літій-іонних акумуляторів станом фіксації електроліту в полімерному сепараторі. У цих системах електроліт наносять на пористу іонообмінну полімерну плівку, яка має електроізоляційні властивості, але забезпечує обмін іонами літію під час заряду і розряду.

Літій-іон-полімерні акумулятори можна виготовляти різної форми та розмірів, їх можна розміщати в одязі, взутті та інших предметах промислового використання.

На відміну від свинцевого кислотного акумулятора, літій-іонний акумулятор можна експлуатувати в діапазоні температур –20 до +60 °С. Заряджений акумулятор має напругу на клеммах 3,6В (порівняно з свинцевим кислотним з напругою 2,2В і лужним нікель-кадмієвим з напругою 1,3В).

У таблиці наведені параметри різних акумуляторів:

Найменування параметра	Свинц. кислотн.	NiCd	Li-іонний	Li-іон- полімерн.
Густина енергії (Втч/кг)	30	40 - 60	100	150 - 200
Число робочих циклів заряду / розряду (зменшення ємності до 80 %)	200 - 500	1500	500 - 1000	100 -150
Мінімальний час зарядження, ч	8 - 16	1.5	3 - 4	8 - 15
Стійкість до перезаряду	Висока	Середня	Дуже низька	
Саморозряд за місяць	5 %	20 %	10 %	
Напруга на елемент, В	2.0	1.25	3.6	2.7
Діапазон робочих температур, °С	-20...60	-40...60	-2...60	

З даних таблиці видно, що за всіма експлуатаційними характеристиками домінує літій-іонний акумулятор. Напрямами використання цих хімічних джерел струму є портативні комп'ютери, мобільні телефони, електромобілі і та ін.

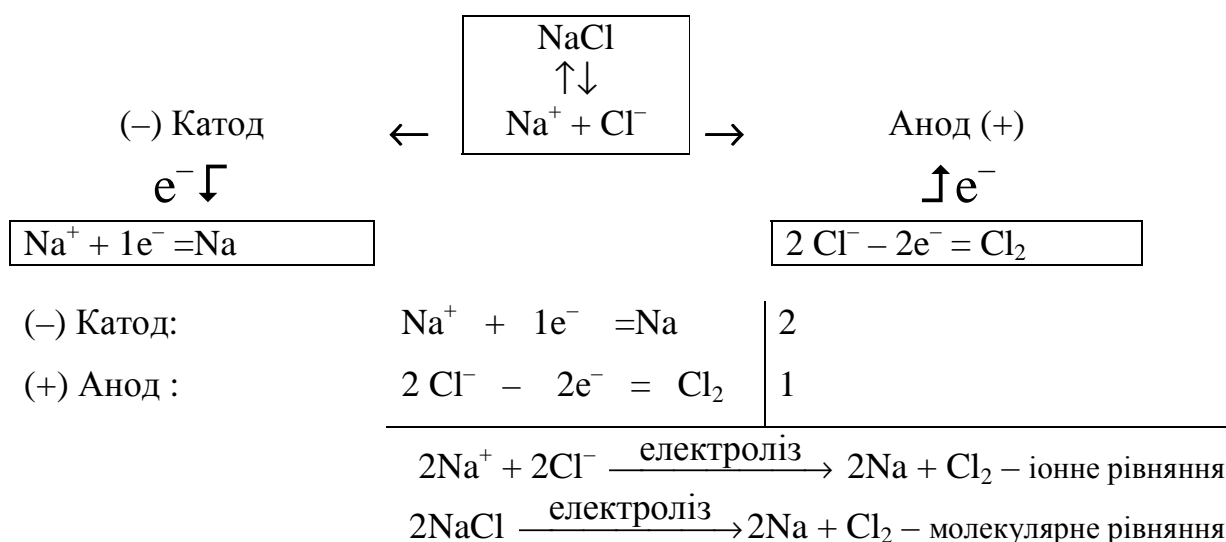
Тема 6. Електроліз

Електролізом називається окисно-відновний процес, який відбувається під дією постійного електричного струму при проходженні останнього через розчин або розплав електроліту.

У процесі електролізу відбувається перетворення електричної енергії на хімічну.

6.1. Електроліз розплавів.

Електроліз розплаву солі NaCl відбувається за наступною схемою:

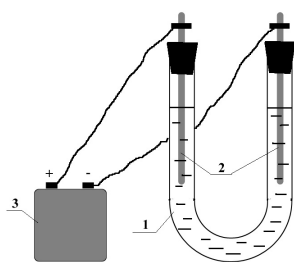


Практично всі активні метали (Na, K, Mg, Al) отримують електролізом розплавів.

При електролізі *катод* заряджається *негативно*, а *анод* – *позитивно*.

6.2. Електроліз водних розчинів

Якщо проводити електроліз водного розчину з платиновими електродами, то катіони рухаються до катоду, а аніони – до аноду (рис. 16).



- 1 – U-подібна трубка (електролізер)
- 2 – електроди
- 3 – джерело струму.

Рис. 16 – Прилад для проведення електролізу водного розчину.

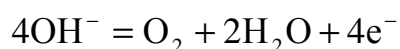
На катоді буде проходити відновний процес, а на аноді буде проходити окисний процес. При електролізі водних розчинів потрібно враховувати дисоціацію води на іони H^+ і OH^- . Ці іони рухаються в електричному полі так само, як іони електроліту: іони гідрогену – до катоду, а гідроксильні – до аноду.

Анодні процеси:

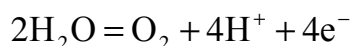
При вивченні анодних процесів треба враховувати, що матеріал анода у процесі електролізу може окиснюватися. У зв'язку з цим, треба розрізняти електроліз з інертними електродами (графіт, вугілля, платина) і електроліз з активними анодами. Активні аноди у процесі електролізу окиснюються і розчиняються.

На інертному аноді при електролізі водних розчинів лугів, окисненні кислоти і їх солей, а також фтористого водню та фторидів проходить окиснення води з виділенням кисню.

У лужному середовищі:



А в нейтральному або кислому

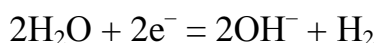
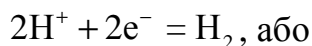


Окисненні окиснюватися не можуть за цих умов. При електролізі водних розчинів безокиснових кислот (крім HF і фторидів) біля анода окиснюються аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Катодні процеси:

У катодному просторі одночасно будуть розряджатися два іони: позитивний іон електроліту (іони металів) та іон гідрогену – із води. Катіони активних металів у ряді напруг до Al (включно) на катоді не виділяються.

Замість них на катоді виділяється водень (H_2) за реакцією:



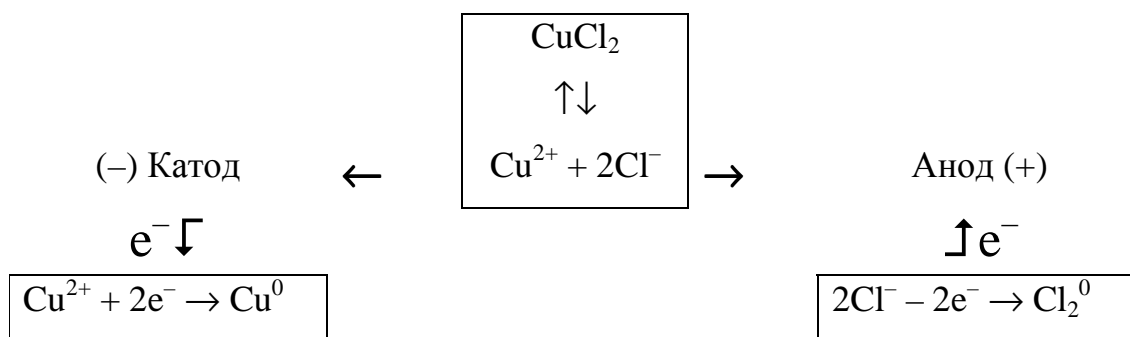
При електролізі водних розчинів солей, утворених катіонами металів, які розміщуються в ряді напруг після гідрогену на катоді відновлюються тільки катіони металів. Якщо сіль утворена катіонами металів, які розміщуються між Al і гідрогеном на катоді може відновлюватися і катіон металу і катіон гідрогену. Кількість водню, і металу, які виділяються на катоді залежить від активності металу (положення в ряді напруг) і концентрації іонів гідрогену у розчині (рН).

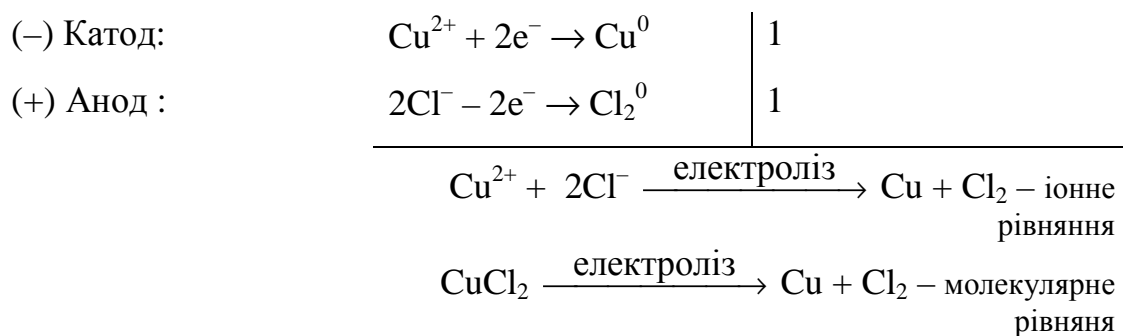
Із суміші іонів на катоді першим почне відновлюватися той катіон, електродний потенціал якого більше, а на аноді першим буде окиснюватися той аніон, потенціал якого менший.

Приклади електролізу водних розчинів

1. Електроліз розчину $CuCl_2$. Анод інертний. Розчин містить іони Cu^{2+} , Cl^- , а також H^+ і OH^- із води.

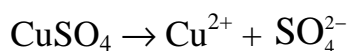
Схема електролізу:



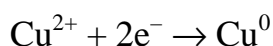


2. Електроліз розчину CuSO_4 Мідний анод.

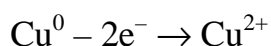
Схема електролізу:



Катодний процес:



Анодний процес:

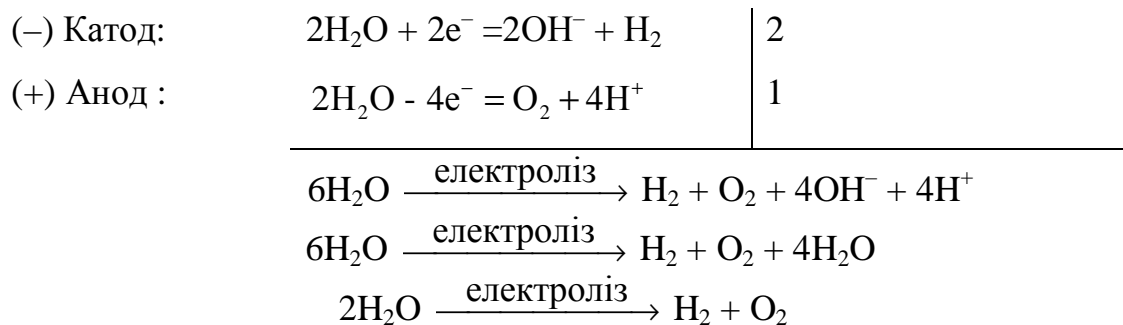
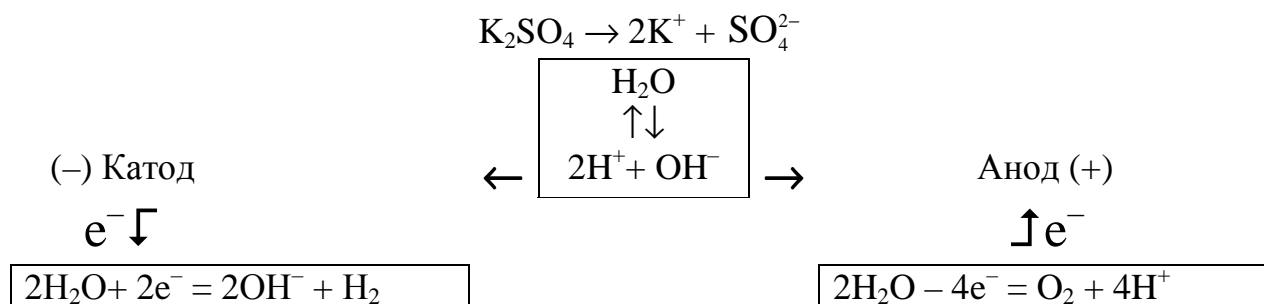


При електролізі CuSO_4 з мідним анодом протікає перехід міді з анода на катод.

3. Електроліз розчину K_2SO_4

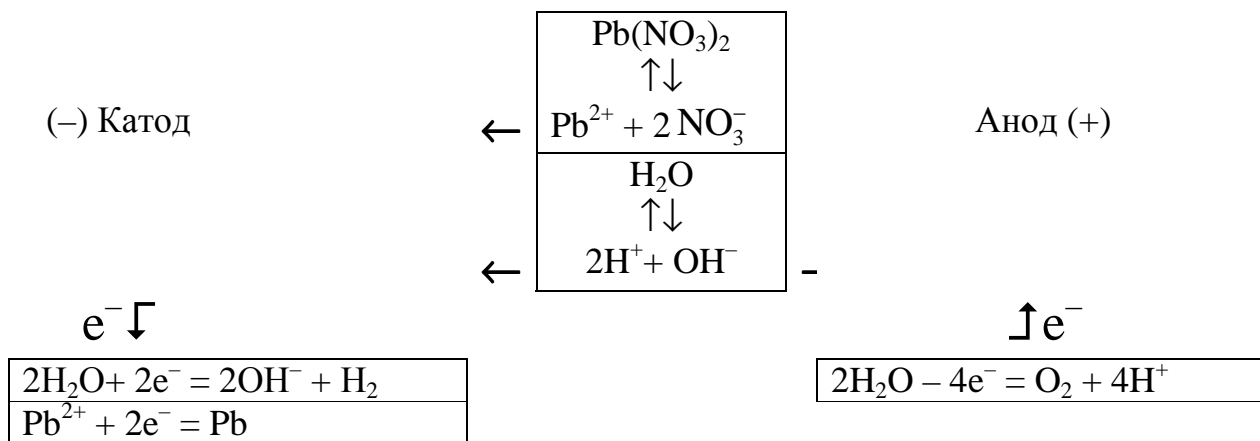
Розчин містить іони: K^+ , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- .

Схема електролізу:

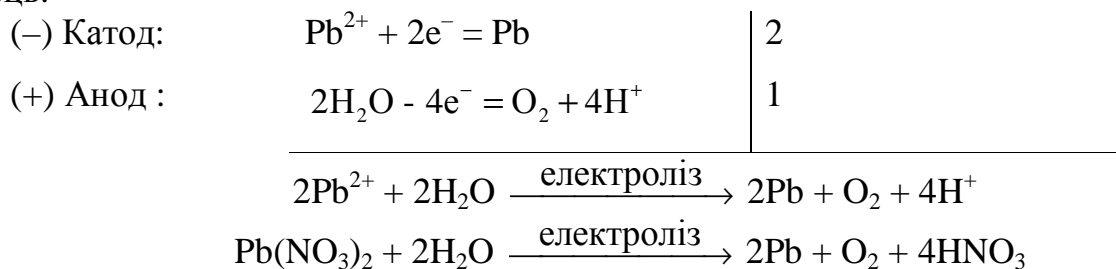


Таким чином при електролізі водного розчину K_2SO_4 розкладається тільки вода.

У процесі електролізу водного розчину $Pb(NO_3)_2$ на катоді відбуваються конкуруючі процеси, можуть відновлюватись як іони Pb^{2+} , так і гідроген-іони H^+ .



Але існує явище перенапруги водню, тому фактично на катоді виділяється свинець:



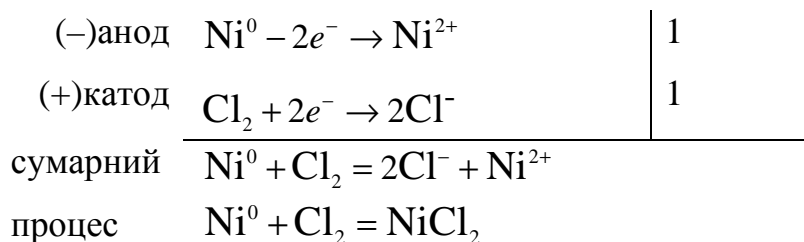
6.3. Потенціал розкладу та перенапруга

Електроліз теоретично може перебігати, якщо прикладена напруга буде перевищувати власну ЕРС гальванічної пари. Мінімальний потенціал, який необхідний для розряду іонів називають потенціалом розкладу.

Якщо проводити електроліз розчину $NiCl_2$ з платиновими електродами з напругою 1.5 В, то електроліз швидко припиниться. На початку електролізу

NiCl_2 на катоді буде виділятися нікель $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^0$, а на аноді будуть окиснюватися іони хлору $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$

У результаті утвориться гальванічний елемент:



ЕРС гальванічного елемента:

$$E = \varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = 1,36 - (-0,25) = 1,61\text{В}$$

Для того щоб електроліз цієї солі мав постійний перебіг, необхідно щоб напруга при електролізі перевищувала ЕРС.

На практиці потенціал розкладу $E_{\text{розк.}}$ завжди більший за ЕРС відповідного гальванічного елемента E .

$$E_{\text{розк.}} > \text{ЕРС}; \eta = E_{\text{розк.}} - E$$

Величина η називається перенапругою.

На величину перенапруги впливає низка чинників: матеріал електродів, характер їх поверхні, температура розчину, густина струму та інше.

Величина перенапруги має значний вплив при промисловому електролізі.

З одного боку, велика перенапруга при електролізі призводить до значних втрат електроенергії, а з другого боку, у деяких випадках дозволяє проводити певні електрохімічні процеси водних розчинів. Так, наприклад, виділення із водних розчинів солей металів, із негативними стандартними електродними потенціалами, таких як: цинк, нікель, залізо, кадмій. Це було б неможливим за відсутності перенапруг: на катоді відновлювалися б гідроген-іони.

Під час заряду свинцевого кислотного акумулятора (Тема "Хімічні джерела струму") на катоді, окрім основного процесу перетворення іонів Pb^{2+} на Pb , відбувається процес розряду гідроген-іонів ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$). На аноді також окрім основного процесу відбувається процес розряду води з утворенням кисню ($2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$). Але для виділення водню і кисню необхідна більша напруга, ніж для перебігу головних процесів заряду акумулятора. Це пояснюється перенапругою водню на свинці й кисню на оксиді плюмбуму (IV). Тобто, якщо б не існувало перенапруги, то не мали б можливості заряджати свинцевий кислотний акумулятор, тому що весь струм зарядки витрачався б на розклад води.

Закони електролізу

Перший закон Фарадея – маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь розчин електроліту.

Другий закон Фарадея – однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин.

Об'єднане рівняння першого та другого законів Фарадея:

$$m = \frac{M(X) \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F},$$

де $M(X)$ – молярна маса речовини, г/моль;

I – сила струму, А;

τ – тривалість електролізу, с;

F – число Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль;

z – кількість електронів, які приймають участь в електродній реакції.

Тема 7. Корозія металів і захист від корозії

7.1. Поняття про корозію металів

Втрати від корозії щорічно складають у світі сотні мільярдів доларів. Тому розв'язання цієї проблеми є актуальним завданням. До того ж, основні збитки від корозії зумовлені не стільки втратою самого металу, а виходом з ладу металоконструкцій, ціна яких значно перевищує ціну металу, який використали на їх виготовлення.

Корозія – процес самовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (від лат. *corrodere* – роз'їдати).

Характерні ознаки корозії:

- процес самовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів з них;
- відбувається на межі розділу фаз: метал – рідина; метал – газ.

Середовище, що зумовлює корозію, називають **корозійним або агресивним**. Внаслідок взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають **продуктами корозії**, зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – **корозійним ефектом**.

Чинники, що впливають на швидкість, вид та розподіл корозії, називають чинниками корозії (**факторами корозії**). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають **внутрішніми**, а зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро– або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – **зовнішніми** чинниками.

Класифікація корозійних процесів

Для класифікації численних корозійних явищ використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:

- механізм реакцій взаємодії металу з середовищем;

- характер ушкоджень поверхні металу;
- умови експлуатації та вид корозійного середовища;

За характером ушкоджень поверхні металу або порушень його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на *рівномірні і нерівномірні*.

Нерівномірна корозія (точкова (пітінг) або міжкристалічна) більш небезпечна, ніж рівномірна, тому що призводить до різкого зменшення опору металу, або утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

За умовами експлуатації розрізняють: корозійно-механічне руйнування; корозію при терті; корозію під дією блукаючих струмів.

За видом корозійного середовища: атмосферну корозію, підземну корозію, морську корозію, корозію в розплавах електrolітів, корозію під дією блукаючих струмів.

7.2. Електрохімічна і хімічна корозія металів

За механізмом протікання розрізняють хімічну та електрохімічну корозії.

Хімічна корозія – це самовільне руйнування металу в неелектропровідних середовищах переважно в атмосфері сухого газу. У процесі хімічної корозії процес окиснення металу та відновлення окисника відбувається в одну стадію (хімічний процес).

До хімічної корозії відносять:

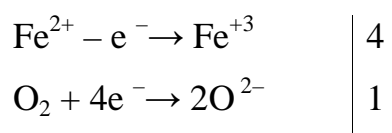
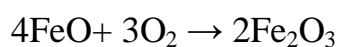
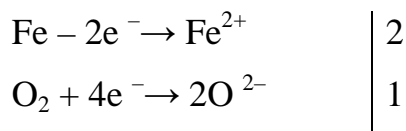
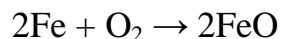
- корозію в неелектролітах (бензин, бензол, бром);
- газову корозію – корозію при контакті метала з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія матеріалів двигуна внутрішнього згоряння, лопаток газових турбін та інше).

Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів в атмосфері кисню.



Так, на повітрі поверхня активного металу вкривається оксидною плівкою, яка за звичайної температури захищає метал від подальшої корозії.

Приклади протікання хімічної корозії – корозія заліза в сухому повітрі:



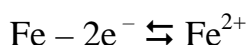
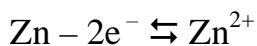
Корозія посилюється за наявності розчинника, зокрема води. Корозія в розчинах електролітів – це електрохімічна корозія. **Електрохімічна корозія** – це процес самодовільного розчинення металів у розчинах електролітів, під час якого окислення металів і відновлення окисника середовища відбувається на різних стадіях і ділянках металу.

Електрохімічний вид корозії є найпоширенішим. Теорію електрохімічної корозії розробили російські вчені В. О. Кістяківський, В. Г. Акимов та інші. Згідно з цією теорією, найлегше руйнуються метали за наявності електролітів та інертних домішок (карбіди, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента. Поверхня кожного металу гетерогенна (неоднорідна) і складається із багаточисленних короткозамкнутих мікроелектродних елементів. При контакті з розчином електроліту мікрогальванічні корозійні елементи починають функціонувати, що призводить до руйнування поверхні металу.

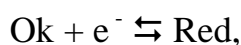
Таким чином при протіканні електрохімічної корозії одночасно протікають два електродні процеси.

1. **Анодний процес** – перехід іонів металу в розчин і утворення на анодній ділянці металу еквівалентної кількості електронів, які переміщуються до катодної ділянки металу.

Прикладом таких процесів є реакції окиснення:



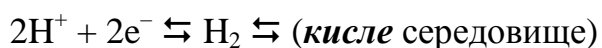
2. **Катодний процес** – зв'язування електронів атомами електроліту (деполяризаторами) на поверхні металу, які при цьому відновлюються:



де Ok – окисник, який знаходиться в розчині електроліту;

Red – його відновна форма.

Прикладом катодних процесів можуть бути такі реакції відновлення:



$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, або $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (**лужне та нейтральне** середовище)

Найважливішими окисниками, що спричиняють електрохімічну корозію, є розчинений кисень та іони Гідрогену.

Розрахований за рівнянням Нернста (тема 5) потенціал, що відповідає електродному процесу $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ при $\text{pH} = 7$, $t = 25^\circ\text{C}$, дорівнює

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg c(\text{H}^+) = 0 - 0,059\text{pH} = -0,41\text{В}.$$

Тобто, **іони Гідрогену**, що містяться у **воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окиснювати** тільки ті метали, значення потенціалів яких **менші за -0,41 В**, тобто **метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію**. Проте кількість металів, які здатні окиснюватися іонами Гідрогену в нейтральному середовищі, практично менша, оскільки на поверхні кадмію і подібних до нього металів є захисна оксидна плівка.

Розчинений у воді кисень здатний окиснювати ті метали, потенціал яких менший за 0,8 В, оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу

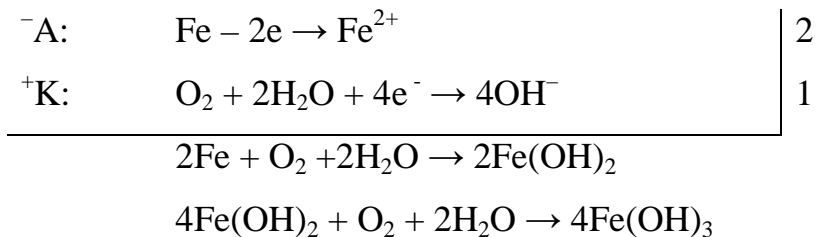


$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{1} \lg c(\text{H}^+) = 1,23 - 0,059\text{pH} = 0,8\text{В}$$

Отже, *кисень*, що міститься у *воді або в нейтральному водному середовищі*, *може окиснювати метали*, розміщені від початку ряду електрохімічних потенціалів *до срібла* (значення потенціалів цих металів *менше за 0,8В*).

Приклади протікання електрохімічної корозії

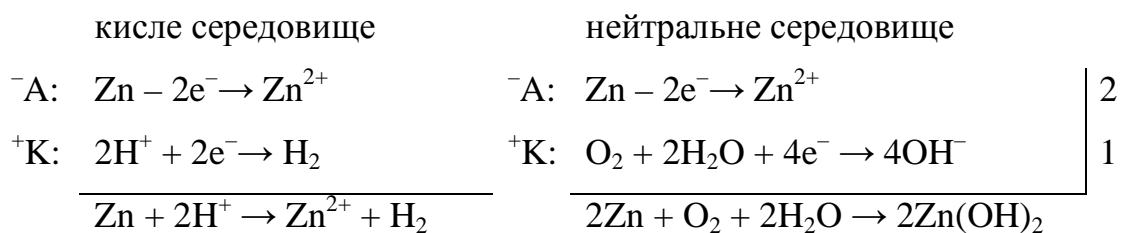
1. Корозія заліза у вологому повітрі:



2. Електрохімічна корозія металів, які контактують у кислому та нейтральному середовищі:

Fe	Zn
----	----

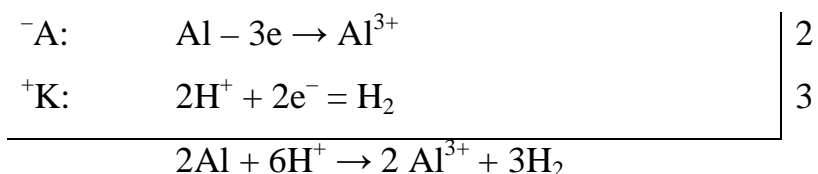
При контакті двох металів анодом буде метал з меншим стандартним електродним потенціалом – цинк ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$), катодом – метал з більшим значенням потенціалу – залізо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$). На аноді протікає процес окиснення металу (цинку), а на катоді (залізо) відбувається процес відновлення іонів гідрогену (кисле середовище) або молекул кисню (нейтральне середовище).



Анодний і катодний процеси, які розглянуто, умовно називають первинними процесами, а продукти їх взаємодії первинними продуктами корозії.

У процесі протікання електрохімічної корозії можуть відбуватися вторинні процеси: взаємодія первинних продуктів корозії між собою і електролітом, а також з газами, які розчинені в електроліті. При цьому можуть утворюватися вторинні продукти корозії (гідроксиди, фосфати, силікати металів), які є малорозчинними у водних середовищах. У загальному вигляді **вторинні продукти гальмують швидкість протікання електрохімічної корозії**. Утворення вторинних продуктів притаманне електрохімічній корозії, яка протікає в нейтральних або лужних середовищах.

Наприклад, розглянемо корозію алюмінію, що перебуває в контакті з міддю у вологому повітрі. Анодом є алюміній, катодом – мідь, на катоді відбувається розрядження іонів Гідрогену:

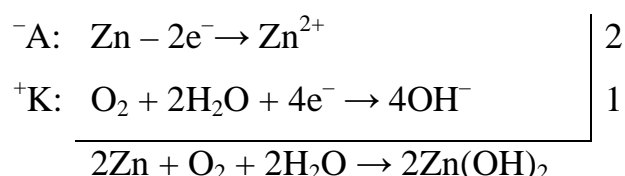


Якщо кисень не надходить до катода, то він швидко поляризується, тобто його потенціал стає негативним за рахунок наявності адсорбованого водню. Поляризація може привести до зниження ЕРС гальванічного елемента до нуля і як наслідок – до припинення корозії.

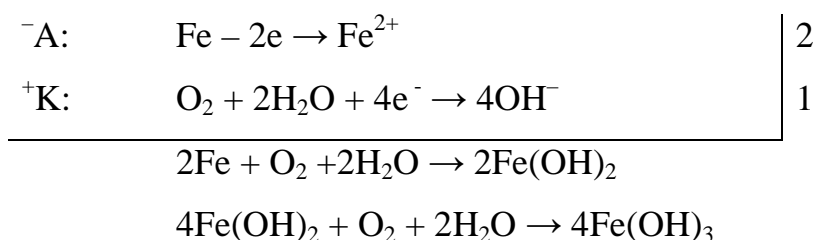
Чисті метали стійкіші проти зовнішніх впливів, ніж сплави. Якщо метал містить домішки, то корозія його в розчинах електролітів виникає як результат дії

невеликих місцевих (локальних) гальванічних елементів (гальванопар). У цьому випадку, як і в звичайному гальванічному елементі, водень накопичується на поверхні пасивних домішок, які ведуть себе як катод гальванічного елемента. Анодом гальванічного елемента стає активніший метал, який руйнується.

Наприклад, корозія оцинкованого і лудженого (покритого оловом) заліза в місцях тріщин, дефектів відбувається по-різному у вологому повітрі. При корозії **оцинкованого заліза** анодом буде цинк як більш активний метал. Він буде руйнуватися. На поверхні заліза (катоді) відновлюється кисень:



У **лудженому залізі** більш активним металом є залізо. Залізо стає анодом і починає руйнуватися. Тобто достатньо маленької подряпини на поверхні лудженого заліза, щоб залізо почало кородувати, на відміну від оцинкованого заліза.



Можна зазначити, що покриття з цинку виявляє як механічний, так й електрохімічний захист від корозії, а покриття з олова – тільки механічний.

7.3. Класифікація методів захисту від корозії

Для захисту від корозії використовуються різноманітні методи:

- використання корозійностійких сплавів – легування металів;
- зміна властивостей середовища (використання інгібіторів корозії)
- нанесення захисних покриттів (фарби, лаки, інші метали);
- створення штучних захисних плівок (анодування).

Найбільш надійним методом боротьби з корозією є виготовлення обладнання, машин та будівельних конструкцій з корозійностійких матеріалів. Деякі метали є або стійкими до корозії (золото, платина), або на їхній поверхні утворюються стійкі плівки як в сухому, так і вологому повітрі (хром, нікель, титан, алюміній). Метали останньої групи в концентрованих розчинах окисників руйнуються значно менше, ніж у розведених розчинах. У такому випадку говорять про **пасивацію металів**. Зниження швидкості корозії відбувається в результаті утворення на поверхні металу плівок, які гальмують анодний процес. Такі метали пасивуються значно легше, ніж залізо, тому при їх введенні (**легуванні**) до залізо-карбонівих сплавів утворюються сплави, стійкість яких до корозії є близькою до стійкості легуючого елемента. Загальна назва таких сплавів – **нержавіючі сталі**.

Метал або сплав, що знаходиться в пасивованому стані, може знов стати активним. Процес переходу металу з пасивного стану до активного називається **активацією**. Активацію можуть викликати відновники (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), або деякі іони (H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}).

З іншого боку, існують такі речовини, які гальмують процес корозії. Вони звуться **інгібіторами корозії**. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і гальмують протікання катодного або анодного процесів. До анодних інгібіторів відносяться хромати, нітрити, фосфати і силікати лужних металів. Наприклад, в системах опалення будинків до гарячої води додають силікат натрію. До найбільш поширених інгібіторів органічного походження відносять уротропін (сухий спирт). Його додають до розчину для зняття накипу з поверхні залізних сплавів (парових котлів, труб, чайників).

Досить ефективними методами захисту від корозії є протекторний захист. **Протекторний захист** – це захист основного металу від корозії шляхом його контакту з більш активним металом. При цьому утворюється гальванопара, у якій протектор виступає в якості анода (руйнується), а основний метал – у якості катода. Основний метал почне кородувати тільки після того, як протектор повністю окисниться. За допомогою протекторів захищають корпуси морських судів, труби, що знаходяться під землею. В якості протекторів використовують сплави магнію, цинку або алюмінію. Метали більш

активні, ніж магній інтенсивно реагують з киснем та вологою, тому їх використовувати в якості протекторів не можна.

Останнім часом найбільше застосовується *електрохімічний захист*. Розрізняють два види електрохімічного захисту: **катодний та анодний захист**. *Катодний захист* найбільш поширений вид електрохімічного захисту. Його використовують для боротьби з корозією сталі, міді, латуні та алюмінію в умовах слабо-агресивних середовищ. Катодну поляризацію металу здійснюють шляхом його приєднання до негативного полюсу джерела електричного струму (катода). Позитивний полюс джерела електричного струму приєднують до допоміжного електроду, який буде виступати в якості аноду.

Метали, які здатні добре пасивуватися, можна захищати за допомогою *анодного захисту*: метал, який треба захистити приєднують до позитивного полюсу джерела струму. У деякому інтервалі потенціалів метал пасивується і корозійний процес гальмується.

7.4. Захисні покриття

Найбільш поширеним засобом захисту металів від корозії є *покриття поверхні металів* лаками, фарбами, емалями. Більшість лаків та фарб мають у своєму складі леткий органічний розчинник, який робить процес виробництва фарб та фарбування пожежонебезпечним.

Існують і металеві покриття, які наносять на поверхню металу різними методами: електрохімічними осадженням, напилюванням, термомеханічним методом. За характером захисної дії металеві покриття ділять на катодні та анодні. *Катодне* – це покриття металом, який має більш позитивний електродний потенціал, ніж потенціал того металу, який захищають від корозії. Наприклад, залізо, покрите оловом (луджене залізо) чи міддю.

Анодним називають покриття металом, який має більш негативний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, який захищають від корозії. Наприклад, покриття заліза цинком (оцинковане залізо).

Список джерел

1. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Хімія, 1987. – 704с.
2. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підручник / Н.В. Романова. – К.: Ірпінь і ВТФ “Перун”, 1998. – 480с.
3. Багоцкий В.С. Химические источники тока [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360с.
4. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія. Ч.2. Хімічні джерела струму [Текст]: підручник / Б.І. Байрачний. – Харків: НТУ“ХПІ”, 2003. – 174с.
5. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів [Текст] / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок. – Харків, 2005. – 240с.

Зміст

Стор.

1. Тема 1. Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва	9
1.1. Будова атома	9
1.2. Періодична система хімічних елементів	18
2. Тема 2. Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага	21
2.1. Поняття про швидкість хімічних реакцій	21
2.2. Хімічна рівновага	23
3. Тема 3. Розчини як фізико-хімічні системи	24
3.1. Способи вираження складу розчинів	26
3.2. Колігативні властивості розчинів неелектролітів	29
3.3. Електролітична дисоціація	34
3.4. Дисоціація води. Водневий показник	41
3.5. Гідроліз солей	42
4. Тема 4. Окисно-відновні реакції	46
4.1. Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення	46
4.2. Найпоширеніші окисники і відновники	49
4.3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	50
5. Тема 5. Хімічні джерела електричного струму	52
5.1. Ряд стандартних електродних потенціалів	52
5.2. Гальванічні елементи	54
5.3. Акумулятори	66
6. Тема 6. Електроліз	76
6.1. Електроліз розплавів	77
6.2. Електроліз водних розчинів	77
6.3. Потенціал розкладу та перенапруга	81
7. Тема 7 Корозія металів і захист від корозії	83
7.1. Поняття про корозію металів	83
7.2. Електрохімічна і хімічна корозія металів	85
7.3. Класифікація методів захисту від корозії	90
7.4. Захисні покриття	92

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Конспект лекцій з курсу “ХІМІЯ”

(для студентів 1 – 2 денної та 1 – 3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.050702 – “Електромеханіка”)

Автор **ЗАЙЦЕВА** Інна Сергіївна

В авторській редакції

Комп’ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2011, поз. 81Л

Підп. до друку 18.04.2011
Друк на ризографі.
Зам. №

Формат 60x84/16
Ум. друк. арк. 4,0
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи:

ДК №731 від 19.12.2001